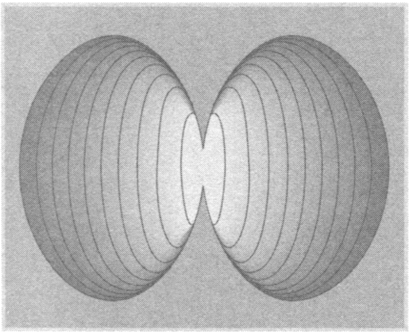
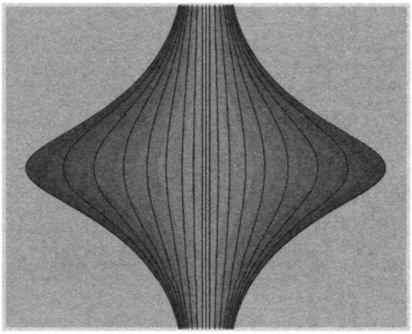
入門
量子ダイナミクス



時間依存の量子力学を中心に 上

David J. Tannor 著
山下　晃一　ほか 訳



化学同人

Introduction to Quantum Mechanics

A Time-Dependent Perspective

David J. Tannor

Weizmann Institute of Science

To Vivian,
my אשת חיל

本書に寄せて

量子力学の時間依存定式化の重要性は，いまや理論家，実験家にとって明らかであるが，これまでは必ずしもそうではなかった．時間依存 Schrödinger 方程式により現代量子論が誕生し，そして Schrödinger は調和振動子のコヒーレント状態とその古典的運動を知っていたが，注目はただちに時間非依存 Schrödinger 方程式に移った．このことには十分な理由がある．すなわち物理学はスペクトル線やそれらの予測に重点が置かれ，そしてその目的には時間依存定式化は直接的ではないのである．慣例は素早くこの年代順配列を中心に広がり，教科書はしばしば，その第 1 章において時間依存 Schrödinger 方程式から始める．すなわち簡単に紹介し，Fermi の黄金律の導出時にのみ現れるという例外はあるだろうが，本の残りの部分では単に厄介な問題として落とされてしまう．

今日，時間依存を直接扱う実験の出現，そして特に多体系への展開（そこでの計算や実験の必要条件は，多くて最初の 2 つ，3 つ以上の固有状態は見つけられないか測定できない，あるいは測定する必要さえもない，ということである）により，学生はできるだけ早く時間依存の考え方を習得することが必須である．確かに，スペクトル線全盛時でさえ，時間依存 Schrödinger 方程式の放棄は，振り子が揺れすぎて戻らないような状況だった．物質は波である，そして Schrödinger の波は確率振幅である，などなどは量子力学を学ぶ学生にとって十分に衝撃である．これらの衝撃に加えて，量子物理は依然として動きがない定常状態を扱った．もし時間依存に縁がないと，“粒子はどのようにしてこぶを横切るのか？” というような突拍子もない疑問が起こる．この疑問を真剣に受け止めた教師や教科書の執筆者は，$H\Psi = E\Psi$ のみについての教育の貧困さを強調する．時間依存アプローチを用いることにより，いくつかのよく知っている古典の世界での直感が依然として損われず，そして我々すべてが持っている古典的直覚を，量子力学をより高度なレベルですばやく理解するために利用できる．

時間非依存 Schrödinger 方程式に重きを置きすぎた歴史を，誰でも古い教科書に

見ることができる．驚くことに，多くの新しい教科書にも同様のことが見られる！そのような教科書執筆者の“学術的惰性”はよく知られた現象である．感謝すべきことに，David Tannor のこの本は，この症候群から自由で，適切な状況のもとで時間依存と時間に依存しないアプローチを用いることにより，よりバランスのとれたアプローチをとっている．本書で学ぶ学生はフーリエ変換を経る時間依存描像と強く結びつけて，昨今の時間依存を直接取り扱う実験と他の定常状態実験に取り組む準備ができるだろう．これは量子力学の分子動力学への応用を学ぶ楽しい道筋である．

本書には時間依存手法に必要なすべての考え方が述べられている．すなわち波束，相関関数，半古典法，そして数値計算法である強い場，反応のフェムト秒多パルス制御，光解離，そして反応性散乱はすべて本書の後半で扱われており，前半で展開した古典的洞察，準備した時間に依存した量子論的方法と半古典的方法が利用される．

私の希望と期待は，本書が，いまの世代の学生を教育するための新しく，またより必要とされる手段としてのみでなく，教科書執筆者の惰性を，量子分子動力学のバランスのとれたアプローチの方向に，将来変化させるに必要な衝撃を与えることである．

著者が「まえがき」で，本書は私が書くと約束したが，決して書かれることがなかった，といっている．彼は半ば正しい—私は 1 冊の本を書くと約束したが，しかし私の計画したものは決して本書ほど優れたものではなく，また完全なものでもなかった．

Eric Heller
Harvard University

まえがき

多くの人々は時間依存の量子力学は量子力学のうちで最も興味があり，また理解できる部分だとわかる．しかしそれは学部や大学院レベルの物理や化学の標準的カリキュラムにおける孤児である．物理コースでは一般的に波束—時間依存 Schrödinger 方程式の解—について少し学ぶが，それは単に興味本位であり，コースの断片をなすだけで，決して課程を組み立てるわけではなく，標準コースでは，規準とされる時間に依存しないトピックスとは一般的に切り離されている．従来の量子化学コースは時間依存 Schrödinger 方程式（TDSE）で始まる．しかし，一般的に講義の前半で空間変数と時間変数との分離を行い，コースの残りでは時間非依存 Schrödinger 方程式（TISE）を扱う．そして後者が基本方程式として扱われ，コースではそれ以降，時間に関しては，ほとんどあるいは全く触れられない．

時間依存 Schrödinger 方程式は非相対論的量子力学における真に基本的方程式であり，ある意味 TISE はそうではない．とりわけ時間依存のハミルトニアンで記述される多くの系を，単純に時間に依存しない量子力学で扱うことはできない．逆に，本質的に時間依存の量子力学で扱えない量子現象はない．したがって，量子力学におけるすべての主要なトピックスを時間依存の観点から—定常状態やエネルギー分解衝突断面積を含み—統一的形式で発展させることが可能なはずである．それが本書のアプローチである．

上述の議論—つまり時間依存のアプローチのみが量子力学における多くの幅広いトピックスを統一的形式で記述できる可能性を有する—に加えて，時間依存量子力学の教育を標準カリキュラムの主要な部分とすることについて，いくつかの説得力のある理由がある．それらの理由は時間依存量子力学の 3 つの特徴から導き出せる．すなわちまず直感に訴える，半古典近似に便利である，そして形式の単純性である．これらの側面をもう少し詳しく述べることは意味がある．

(1) 時間は実際上，物理のすべての領域での基本的変数である．粒子や波の時間発

展は古典力学における，ほとんどすべての基本方程式の中心である．時間は物理化学における最も重要な 2 つの過程，光化学と反応性散乱への量子力学の応用において特に重要である．実際的な有機化学者であれば誰でも，光化学反応は時間が経つに従って親分子が分解して進行するというであろう．そして化学反応においては，最初反応物が互いに近づき，再配列し，そして生成物は離れていくと．反応動力学への時間依存波束アプローチでは，この時間の流れに沿った見方は保持される．すなわち反応物波束は遷移状態へ近づき，波束の一部は障壁を越えて生成物へ至るが，一部は反応物領域へ跳ね返される．すべての聡明な学部学生は，この基本的描像をしっかりとつかむことができる．対照的に，反応性散乱の時間に依存しない理論は技術的にもかなり手ごわく，化学反応が時間とともに進行するという，この直感的描写は失われる．

(2) 古典力学—Newton の法則—は我々の周りのマクロな物体の動力学的挙動を支配し，ほとんどすべての人が古典軌道の動きについてある程度の直感を持つ．伝統的に，古典軌道は化学反応動力学，最近では原子物理の研究の中心的役割を果した．時間依存量子力学の中心的対象—波束—は古典軌道と非常に似た振る舞いをする．その位置と運動量の中心は，通常，先導する古典軌道によってよく記述されるが，その空間的広がりはハイゼンベルクの不確定性原理の発現である．言い換えると，古典力学と量子力学の対応原理は，時間に依存しない量子力学では高い量子数においてのみ有効であるのに対して，時間依存量子力学では十分に，しばしば低温においてさえも，有効である．このことは物理的直感に大いに役立ち，そして幅広い半古典近似を発展させるための出発点として利用できる．

(3) 時間依存量子力学は，多くの過程において概念的にも簡単であるということに加えて，実際，多くの場合，形式的にもより単純である．時間依存量子力学の範囲では，束縛運動と自由運動は厳密に同等な形式化で扱える．両者に対して，2 乗積分可能な波束が時間発展状態を記述する．このことは非常に単純な形式化へと導く．たとえば，1 あるいは 2 光子吸収（すなわち共鳴ラマン散乱）の時間依存理論は，励起固有状態が束縛であるか自由かには全く依存しない．一方，時間に依存しない取扱いでは，束縛状態への吸収を記述するのに 2 乗積分可能波動関数を，そして連続状態への吸収を記述するのに非規格化散乱状態を用いる．同様の文脈で，状態が 2 乗規格化可能であるという理由で，散乱理論の厳密な取扱いはすべて時間依存量子力学を使って始められることに注目するのは

興味がある．そして，そこではより保守的で非直感的な時間に依存しない表式を導く．実際，第 18 章の散乱理論の取扱いで，S 行列の基本的表式は 2 乗規格化可能な状態のみによって表される．時間に依存しない散乱理論が広く使われるようになったのは，明らかにそれが数値解を最も簡便に与えるからである．このことがいまやすべて変わったと信じる理由がある．すなわち，これまでの 15 年間における TDSE を解く数値的方法の目覚しい発展の結果，時間依存法はいまや，反応性散乱の最先端数値的研究に使われている．その形式的な発展の他の例としては，系が任意形状の時間依存場—弱いか強いかに関わらず—との相互作用を，その系の内部時間依存（たとえば電子運動，フォノン励起，分子振動）とともにすべて，単一のコヒーレントな枠組みの中で取り扱える．一方，時間に依存しない量子力学は任意形状の時間依存場の効果を取り扱う簡便な形式を与えない．

したがって，本書では 3 つの目的がある．

(1) 時間依存量子力学（TDQM）を一貫して中心舞台とする，量子ダイナミクス過程を記述する統一的な取扱いを与える．時間依存アプローチから始めることにより，ほぼすべての散乱実験あるいは分光的観測—時間依存と連続波励起の両方について—の定式化は，動力学と実験観測量との強力な結合を与え，そして教科書に対する新しいアプローチを示す．

(2) 本文と練習問題，そして関連ウェブサイト (www.weizmann.ac.il/chemphys/tannor/Book) において，これまでに 1 箇所には決して集められることがなかった，TDQM の幅広い様々な応用を紹介する．これらの応用は，多重パルス光学分光，特別に設計したレーザーパルス列を用いた分子ダイナミクスの制御，そして時間相関関数とポテンシャルエネルギー面の特徴に基づいたスペクトルと散乱断面積の解釈，といった実験研究と理論研究の最先端の多くのトピックスを含む．

(3) 学生の教育において，できるだけ早い段階で理解できる時間依存の量子力学を表すこと．このために題材を直感的かつ視覚的に発展させ，また異なった章の題材を相互結合させることにより，同じ現象を多様な観点と形式化により考え，そして練習問題と（クラスでテスト済みの）計算的課題を通して，本文の題材の理解を深めかつ補強するように試みた．

本書は私が 1991 年と 1994 年に Notre Dame 大学で，1993 年に Columbia 大学

で，1996 年，1998 年，2000 年，2003 年と 2005 年に Weizmann 研究所で行った大学院 1 学期の授業（量子力学 III）から成り立っている．本書を読むのに，Cohen-Tannoudji らによる *Quantum Mechanics* のレベルの授業を受けた学生は十分に準備ができているはずである．本書は Ira Levine の *Quantum Chemistry* を勉強した学生にとっては適切な選択である．本書の一部は Levine と Bernstein による *Molecular Reaction Dynamics* を使った授業を補うためにも使える．時間依存量子力学一般と特にエキサイティングで新しい分子動力学への波束アプローチの導入に興味のある学生同様研究者にとって，本書が有益な位置を占めることを望む．

米国海軍研究局，イスラエル科学財団，米国立科学財団，Sloan 財団とサウスベンドの Birnbaum 財団からの研究費に感謝する．原稿について貴重な助言と間違いを訂正してくれた，Notre Dame，Columbia と Weizmann の多くの同僚と学生に感謝したい．Michael New が，Columbia での授業の講義ノートをはじめとして，本書初版のすべてのタイプ，そしていくつかの図を作成した．Einat Frishman，Efrat Rosenman，Anna Pomyalov と Yamit Maymon は他の多くの図を作成した．Einat Frishman と Malki Cymbaliste は活字に組む際に非常に助力した．原稿作成のための Matlab ウェブサイト（www.weizmann.ac.il/chemphys/tannor/Matlab_Programs）は Yamit Maymon，Anna Pomyalov と Shlomo Sklarz が立ち上げた．彼らのすばらしい仕事に対して特に感謝する．ウェブサイトの Matlab プログラムは，Shlomo Sklarz，Efrat Rosenman，Einat Frishman，Yossi Elran，Jim Faeder，Yiftach Nevo，Nadav Katz と Erez Boukobza が書いた．

ほとんどの章において彼の仕事を参照していることが証明するように，本書に対する Eric Heller の影響は計り知れない．もし彼が計画していた本を出版したとしたら，本書は全く不要となっていたであろう．Ronnie Kosloff もまた本書に多大なインパクトを与えた．彼は TDSE を解くためにフーリエ法を数値的に使った先駆者であり，彼の方法は量子ダイナミクス計算の新しい時代を先導し，そして関連ウェブサイトの多くのコンピュータープログラムの基礎を形成する．彼はまたフォトン閉じ込め/加熱や，最も新規で興味ある応用として本書にも含まれているパルス列設計/最適制御といった独創的な研究に緊密に従事した．Phil Pechukas は私に大学院量子力学の最初の講義で教え，そして線形代数についての取扱いや波束に関するいくつかの初歩的な内容は彼の表現に従う．Stuart Rice はパルス列と最適制御の節に様々に貢献した．この領域での価値ある共同研究は，Pierre Gaspard，András Lörincz と私の博士研究員 József Somlói と Vladimir Malinovsky による．私の

以前の学生と博士研究員，Sanjukta Das，Carl Williams，David Weeks，Sonya Garashchuk，Frank Grossmann と Daniela Kohen が，それぞれ相互作用表示，反応性散乱，半古典理論と密度演算子の節での多くの内容の源である．Vladimir Mandelshtam，Chris Meier，Ulrich Kleinekathöfer，Ignacio Martini，Maurice Schwartz，Jiri Vala，Shlomo Sklarz，Erez Boukobza，Yair Goldfarb，David Avisar，Danny Neuhauser，Uzy Smilansky，Doron Cohen，Nadav Katz，Adi Diner，Eli Pollak，Bob Wyatt，Aron Kuppermann，Jeremy Schiff，Jeff Cina，Paul Brummer，Jörn Manz，Daniel Lidar，Ilan Degani，Edriss Tini，Navin Khaneja，Ken Schafer，Bilha Segev，Tucker Carrington, Jr. と Kai Willner は原稿について多くの貴重なコメントをした．Lee Young は複写編集に熟練的な仕事をした．University Science Books の Jane Ellis と Bruce Armbruster は，非常に協力的でかつ忍耐強く，そしてすべての面で美しい本の製作に関わり合ったことは明らかである．このプロジェクトについての私の父と叔父の変わりない激励と，両親と姉妹の終わりない援助に感謝する．最後に，妻 Vivian と 4 人のすばらしい子供たち，Daniel，Philip，Clara と Shlomo には限りなく感謝している，彼らの定常的な協力と援助なしでは本書は決して存在しなかったであろう．

תושלב"ע

（本書の完成を宇宙の創造主に感謝する）

日本語版に寄せて

私の本が日本語に翻訳されることを大変うれしく思います．私が学生だったとき，量子力学と取っ組み合っても，どうしてもすでに学んだ物理，特に古典力学とどのように関連しているのかを理解することができませんでした．時間依存アプローチによって，ようやく私は量子力学と古典力学の関連が理解でき，そして大きな概念的障害は取り除かれました．

本書は，私のように，量子力学を学び始め，その困難さに直面して混乱している学生の学習過程を何とか容易にしたいとの希望をもって，長年に及ぶ教育活動の課程内容を基にして書かれました．特に翻訳者が山下晃一教授であることを大変喜んでいます．晃一は長年の知り合いであり，また我々は多くの研究上の興味を共有してきました．したがって，英語の原著の意味合いを日本語に移す，彼の能力に絶大な信頼を置いています．

量子力学への，この美しくかつ強力なアプローチが，“日出ずる国” の学生諸君や若い研究者に受け入れられることを熱望します．

David J. Tannor
Rehovot, Israel
June 29, 2011

著者 David J. Tannor プロフィール

David J. Tannor は Weizmann 科学研究所の化学物理部門 Hermann Mayer 教授である．Columbia 大学を卒業後，UCLA と Los Alamos で大学院教育を受け，Chicago 大学で博士研究員として研究に従事した．Tannor 博士は量子力学や古典-量子対応，光と物質の相互作用，そしてレーザー光を用いた化学反応の能動的制御に関する，80 を超える科学研究論文と総説の著者である．

訳者まえがき

本書は“量子ダイナミクス”の大学学部高学年，大学院レベルの教科書である．一貫して波束の概念を用いて，従来の量子力学の教科書の書き方を一新した，新しいスタイルの教科書となっている．著者の David Tannor 博士は，化学反応のコヒーレント制御や，分子冷却を目指した量子制御，量子情報といった分子科学，物性科学の最先端領域の第一線で活躍中の理論研究者であり，本書でも応用に関しては最新の題材が取り上げられている．

訳者（山下）がはじめて本書（原稿）と出会ったのは，2004 年 7 月トロントでの量子情報に関する国際会議でのことであった．Tannor 博士，Kosloff 博士と一緒に夕食に行こうとタクシーに乗ったところ，Tannor 博士が，何か気になることがあるのか，おもむろにカバンから本書の原稿を取り出したのである．少し見せてもらっただけで，これは面白い本だなと感心したのをよく記憶している．それから 3 年ほどして，出版社から本書が送られてきた．ぜひ日本語に翻訳したいと思っていたところ，専門書の翻訳はなかなか出版しづらい状況にも関わらず，化学同人で快く引き受けいただいた．

原書はかなり大部であるので，ちょうど前半が基礎，後半が応用に対応していることもあり，訳書は上下 2 冊として出版される．日本語訳は，研究室のスタッフと協力して行った．できるだけ訳語の統一などを心がけたが，もし不統一がある場合はご容赦いただきたい．また中村恒夫博士（現在，産業技術総合研究所）には翻訳開始時にお手伝いいただいた．この場を借りて感謝する．

最後に，出版にあたってお世話になった平祐幸氏，亀井祐樹氏をはじめとする（株）化学同人の方々に感謝する．

2011 年 6 月

山下　晃一

■訳　者■

山下　晃一　　東京大学大学院工学系研究科教授　工学博士
牛山　　浩　　東京大学大学院工学系研究科准教授　博士（学術）
牛山　敦子　　国際基督教大学教養学部非常勤講師　博士（学術）
神坂　英幸　　東京大学大学院工学系研究科特任助教　博士（理学）
藤井　幹也　　東京大学大学院工学系研究科助教　博士（学術）
三嶋　謙二　　東京大学先端科学技術研究センター特任講師　博士（工学）

本書の構成と教師のためのガイド

本書は3部からなる．すなわち第I部「描像と概念」，第II部「形式理論と近似法」，第III部「応用」である．詳細に立ち入る前に，教育のための本書の使い方に関する2つの指針を述べる．第一に1学期用としては，シラバスはほとんどすべて第I部（第1～7章）と第III部（第12～18章）から構成されるべきである，つまり第II部のほとんどの題材は，標準的な1学期用としてはとばしてよい．多くの場合，学生はすでに第8章の題材については線形代数と量子力学で遭遇しているであろう．第9～11章は本書の残りの部分よりいくぶん専門的である．第II部において，第III部に必須なのは，相互作用描像とハイゼンベルク描像（9.1節），時間に依存した摂動論（9.2節）と，学生が数値的課題を行うかどうかにもよるが，第11章の数値的方法に関する部分であろう．第二の指針として，より発展的あるいは専門的な題材は，可能な限りそれぞれの章の最後にもってきた．したがって，シラバスを設計する場合，もちろん，章ごと，あるいは授業や教師の興味にも依存するが，大雑把にいって，たぶんそれぞれの章の1/3は削除できる．

さて，それぞれの章の内容に移ろう．第I部「描像と概念」は時間発展する波束の描像と表示に焦点を置く．題材をできるだけ直感的にするため，可能な限り古典–量子対応を強調した．この対応性を取り扱う様々な方法をできるだけ幅広く提示しようと試みた，すなわち，停留位相法（第2章）からガウス波束の解析的特徴（第3章）まで，Ehrenfest定理から量子力学の幾何光学極限と波束の回帰（第4章）まで，Wigner分布の位相空間描像まで（第5章）というように．第I部の後の章では，まず最初にスペクトルと固有関数を得るため（第6章），それから反射係数と透過係数を得るため（第7章）に波束時間相関関数とそのフーリエ変換が導入される．第6章は広範囲にわたり，多くの図を用いた例によるフーリエ理論の自己給足的導入を含む．時間相関関数のフーリエ変換の概念は応用において繰り返し現れるテーマである（第III部）．すなわち電子吸収と発光分光法（第14章），ラマン分光（第14章），光解離（第7章）と反応性散乱（第18章）の定式化のところで現れる．

しかし，ここでは相関関数とスペクトルは単に波束の本来備わっている性質で，波束のもう 1 つの表示は，どの特定の応用にも依存しないと考える．

第 I 部は波束発展に焦点を当てるが，第 II 部は発展演算子すなわち伝播演算子の，もう 1 つの表示と近似に焦点を当てる．もちろん，発展演算子がわかれば，どのような初期状態から発展する波束もただちに得られる．しかし，発展演算子だけを取り上げて，その特徴と近似的取扱いについて学習することは，具体的で容易に可視化できる時間発展する波束と比較して，より形式的で抽象的である．特に第 II 部の 2，3 の側面について述べておくべきであろう．第 8 章は線形代数と量子力学の形式化についての自己完結的な導入である．この章は本質的に Cohen-Tannoudji らによる *Quantum Mechanics* の対応する部分と，いくぶん簡潔ではあるが同様の内容である．それらは本書を自己完結にするためと，またたとえば I. Levine による *Quantum Chemistry* レベルを学部講義で学んだ学生が理解しやすいようにと考えて含まれている．この章は課程の半分あるいは 1/3 で利用しうる．必然的に，本章は第 I 部に先立って課程の最初で教えられるべきである，という議論もあるであろう，なぜなら，フーリエ変換，ディラックのデルタ関数と演算子 $e^{-iHt/\hbar}$ といった，第 I 部で使われる数学が，あまり議論されずに導入されているのであるから．しかし，学生が完全な数学的形式に動機づけられたときに，そのままにしておいたわかりにくい数学の問題に戻ればよいので，視覚的に訴える波束ダイナミクスはより容易に学生を引き込むことができると確信している．

第 9 章の内容は，ハイゼンベルク表示と相互作用表示，そして時間依存摂動理論に関する標準的なトピックスを含む，動力学的表示と近似に関する議論である．Magnus 展開，Wei-Norman 因数分解，Floquet 理論，量子断熱定理と幾何学的位相，そして時間依存変分法といった標準的な教科書では扱われていない内容も含めた．Landau-Zener 公式の発見的導出へと導く，断熱定理とその非断熱補正を導出するために相互作用表示が使われる．

第 10 章では半古典近似を取り扱う．この章は古典作用の議論から始まり，そして作用の第 1，第 2 変分へと続く．そして，経路積分についての短い自己充足的な導入が与えられ，発展子の van Vleck-Gutzwiller（VVG）半古典極限の導出へと続く．VVG 伝播演算子は Miller の半古典代数のより一般的文脈の中に位置付けられる．最後に，コヒーレント状態基底とともに初期値表示（IVR）が導入される．これら後者の 2 つの表示は，ガウス波束と VVG 伝播演算子間の厳密な接続を許す．第 4 章での古典–量子対応の題材とは対照的に，第 9 章の題材は伝播演算子とその

$\hbar \to 0$ 近似に焦点を当てる．もちろん，特に停留位相法，ガウス波束と量子力学の幾何光学極限といった，すでに出てきた古典–量子対応についての題材と関連し，そしてこれらの関連に注目する．

最後に，第 11 章は TDSE を解くための数値的方法を取り扱う．課程の中程で，この題材に到達するように試みた，なぜなら学生が課程の後半での演習を実施するために使うコンピュータープログラムを理解するための基礎となるので．数値的方法の理論は，できる限り無限 Hilbert 空間を有限 Hilbert 空間に射影することにより展開している．ここで，本書の他の部分での数値的方法の取扱いと統合するために，第 8 章で導入された射影演算子とユニタリー変換の数学が利用されている．指導原理としては，数値的方法は単にあの手この手といった技巧であるべきではなく，また数値解析のいくつかの分離した断片に基づくものでもなく，量子力学自体から十分に管理され，そしてたぶん最適な近似として出現すべきである．

半古典法（第 10 章）と数値的方法（第 11 章）の両方ともに，毎年多くの新しい論文が発表される活発な研究分野である．残念ながら（たぶん，若い読者には幸いである！），これらの分野には未解決の問題があり過ぎて，きちんとまとまったものを提出できない．3 つの目的を記憶にとどめるように努力した．すなわち（本書は，半古典や数値的方法のためではなく，波束に関する本であるということを心にとめて）カギとなる概念と一般的結果の導入を与えること，(経路積分からガウス求積法まで）様々な幅の広い，違った方法とアプローチを与えること，そして，できる限り本書の最初の部分で導入された基本的な概念原理から題材を発展させること（すなわち，伝播演算子についての特徴のはっきりした，あるいはそれほど特徴のはっきりしない近似）．これらの章は，探求心の豊富な読者に，多くの疑問と，たぶん新規なアイデアと関係を引き出すに違いない．これらの章のそれぞれは多くの最近の研究文献を参照しているので，きっと野心的な学生のやる気を起こさせるであろう．

第 III 部「応用」は時間発展波束の異なった可能な射影を扱い，そして時間とエネルギー分解観測量を再現する．完璧にするために，分子動力学入門と名付けた章（第 12 章）を含めた，そこでは Born-Oppenheimer 近似，ポテンシャルエネルギー面，基準振動，遷移状態理論と分子の光学遷移といった，続く応用のところで現れる基本的概念を導入した．分子の置換反転群というより大きな枠組みの範囲内で，分子点群の理解に重点を置いた分子対称性に関するいくつかの議論がある．

第 13 章から始まる応用，それ自体は本来，単一あるいは複数の超高速（フェムト秒）レーザーパルスと分子の相互作用から出発する．これは，時間依存摂動法（第 9

章）の簡単な応用の 1 つである．それは同時に，読者にとって非常に興味ある，そして活発な化学物理の研究分野を紹介する．“フェムト秒” 実験の理論的解釈は，1 次と 2 次の時間依存摂動法（第 9 章）の形式的表式と，Born-Oppenheimer 断熱基底（第 12 章）と第 I 部の波束ダイナミクスの概念とを組み合わせることによりただちに明らかとなる．この章には，また，波動関数定式化と密度演算子定式化の両方による非線形光学分光法（$P^{(3)}$）を含めた．$P^{(1)}$ の範囲内で線形応答理論を導入し，そして吸収スペクトルの表式を導出する．

第 14 章は，単一振動数（“連続波” すなわち CW）光学輻射と分子の相互作用を扱う．1 光子吸収と発光スペクトル，そして 2 光子共鳴ラマンスペクトルといった実験的観測量が，光学励起振動数での波束時間相関関数のフーリエ変換により定式化される．この強力な定式化の部類は，実験スペクトルの幅，構造や強度についての基礎となる波束ダイナミクスによる物理的洞察を与えるために，過去 20 年間活発に使われた．ここで導出される中心的表式は，単一振動励起を摂動とする一般的な 1 次と 2 次の摂動理論表式（第 9 章，第 13 章）から出発する．1 次の表式は第 13 章の線形応答理論から導出されたものと同一であることが示される．

第 15 章は 2 準位系から始まる強い場による励起を取り扱う．2 準位系の重要性は，ほぼ完全に解析的に解くことができ，そしてより複雑な系への洞察を与えることである．まず，CW 励起について時間依存波束の Rabi 解が導出される．次に，密度演算子に対して光学 Bloch 方程式が，Feynman-Vernon-Hellwarth（FVH）幾何学的描像に沿って定式化される．FVH 描像は，解析解が得られない複雑なパルス列に対してさえ，2 準位系の解を可視化することを可能にする．Rabi 解と FVH 描像は 2，3 の非線形光学の教科書で十分によく取り扱われているが，ここでは波束ダイナミクスのより広い枠組みの中で発展させられている．そして “衣を着た” 状態の概念が導入される—場の存在下での Schrödinger 方程式の解である状態である．この章は誘導ラマン断熱通過（STIRAP）の議論と，また光学 Bloch 方程式の 2 準位系から 2 つの電子ポテンシャルエネルギー面への有用な一般化を含む．第 9 章の一般的非断熱方法論を適用することにより STIRAP の非断熱補正が計算される．

第 16 章は，望む化学生成物を創出する光学パルス列を設計するという，非常に興奮する新しい分野を扱う．最初の節は，2 次の摂動理論に基づき，反応生成物を制御する 2 つのパルスのパンプ–ダンプ列を導入する．次に，任意に複雑な時間依存性を持つ最適パルス列を見つけるための魅力的な変分定式化が述べられる．この変分定式化と工学応用に広く使われる最適制御理論との緊密なつながりが明らかに

される．この章の付加的な話題として，制御可能性理論，フェムト秒干渉経路制御，チャープ励起と学習アルゴリズムを含む．

第 17 章と第 18 章は，それぞれ光解離と反応性散乱を取り扱う．明らかな理由で，光解離が反応性散乱の前に取り扱われている．すなわち光解離は半衝突過程であり，全反応性散乱過程より簡単である．光解離の微分断面積と全断面積の表式が波束ダイナミクスにより導出される．特に全断面積は，1 光子吸収スペクトルと非常によく似た表式で，波束相関関数のフーリエ変換により表される．

第 17 章はかなりの部分，それより前の章の内容から組み立てられているが，2 つの新しい考え方が必要とされる．第一は漸近的ハミルトニアンの多重縮退固有状態の概念である．この縮退は，第 6 章と第 7 章でのスペクトル法を用いて，縮退連続状態を明確に定義された漸近境界条件での時間発展波束の重ね合わせと見なすことにより具体化される．2 番目の新しい概念は，第 9 章の相互作用表示に緊密に関連した Møller 演算子の概念である．第 17 章の終わりまでには，読者はほとんどの散乱理論の専門的記号法とその動的解釈に慣れ，第 18 章の題材を学ぶに十分な準備ができているであろう．

第 18 章の反応性散乱についての議論は，ある意味本書で最も盛り上がる．第 17 章で導入されたすべての新たな要素が，ここでは一度は反応物に，また生成物にと，二重に必要となるであろう．化学再配置チャネル（第 12 章，第 16 章）について学び，漸近的縮退の構造と Møller 演算子の概念（第 17 章）を理解し，そして波束相関関数のフーリエ変換（第 6～7 章，第 14 章）を学んで，これらの主な考え方が 1 つにまとめられる．そして全衝突過程は，反応物と生成物再配置チャネルでの半衝突と同様の方法で表され，波束交差相関関数のフーリエ変換により遷移状態領域で連結される．この反応性散乱の定式化は，いくつかの魅力的な特徴を持っている．すなわち遷移状態領域の役割を強調し，エネルギーとしての関数である S 行列要素の構造の時間領域での解釈を与え，そして詳細釣り合いの原理—反応物と生成物の個性を交換し，時間を逆にしたとき，同じ値の S 行列要素が得られるという原理—を明白に説明する．最終節では，全反応確率（すなわちすべての初期状態と全ての終状態について足しあげた反応確率）とエネルギー E の累積反応確率（すなわち初期状態と終状態について足しあげた反応確率）に関連する表式が導出される．

本書は，かなりの量の，これまでに公表されていない新規な導出，アイデアと議論を含んでいる．たとえば，第 2 章の自由粒子波束の中心と幅を計算するための運動量空間の利用，第 3 章の鞍部点積分法と停留位相積分法の議論のとらえ方，第 4

章の複素 Bohm 動力学と古典極限の議論，第 5 章の密度行列の純粋性，不確定性原理と正値性の関係，第 7 章の（a）波束相関関数のフーリエ変換による反射係数と透過係数の定式化，(b）散乱固有状態の重なりによる S 行列要素の計算，第 11 章のガウス求積法の新規な導出の発展を導く擬スペクトル法を定義するための射影演算子の使用，第 12 章の（a）結果として G 行列と斜向角とを関連付ける表式を与える，G 行列と斜向座標を得るための正準変換の利用，(b）球上の超球座標を可視化する方法.

それほど新しくない題材についてさえも，多くの場合，広く異なった源泉から合成されている．この合成の例として第 6 章のフーリエ変換，フーリエ級数と離散フーリエ変換の統一的な取扱い，第 9 章の Landau-Zener 公式の発見的な導出へ導く，量子断熱定理に対する非断熱補正を導出する相互作用表示での運動方程式の構造の利用—このアプローチは第 15 章で，STIRAP の非断熱補正を計算するため再び用いられる，第 10 章の経路積分，van Vleck 伝播演算子とガウス波束についての統合された取扱い，第 13 章の時間依存摂動理論の波束解釈をはじめとする，フェムト秒化学，線形応答理論と非線形分光学の統一的な取扱い，第 14 章の吸収，発光，遷移状態分光と共鳴ラマン分光法についての，前因子と次元解析を注意深く考慮した統合された取扱い，第 15 章の Rabi 解，FVH 表示と強い場に対する “衣を着た” 状態の描像の統合，第 16 章の量子制御のためのパンプ–ダンプ方式，干渉経路，変分計算法，最適制御理論，制御可能性と学習アルゴリズムの統合した議論，第 17～18 章の波束と Møller 演算子を用いた光解離と反応性散乱の統一的な取扱い.

本書は学生がトピックスの相互の関連の理解を助ける目的で，広範にわたる一連の練習問題を含んでいる．ある場合には，読者は，教育的目的で時間依存と，時間に依存しない量子力学で同じ問題を解くことが要求される．これら 2 つの違ったアプローチで同じ答えを得ることにより，同時に特定の解と同様 TISE と TDSE の一般的関係の理解を強固なものにする．応用可能な限り，読者は調和振動子のガウス波束の章での一般的原理を応用することを要求される．このようにして，同じ特定の例について提供された異なった観点を通して読者は章間の関連を評価する．本書に伴って，テキストの異なった章を補う Matlab プログラムのライブラリがある (www.weizmann.ac.il/chemphys/tannor/Book)．実際上，これらすべてのプログラムは 1 次元 TDSE を数値的に解き，興味ある観測量を計算する間，波束の実時間動画を生成する．これらのプログラムの目的は 2 つある．第一には，解析的波束結果の数値的証明（たとえば，調和振動子に対して）である．このことは学生に，解

析解と数値解法の両方に対してさらに信頼を与える．第二は，学生が実際に入力パラメーターを適宜制御し，TDQM の幅広い応用を探求する機会を与える．応用としては，波束相関関数とスペクトル，反射係数と透過係数，発展する波束の Wigner 位相空間動画，多重パルス波束励起，STIRAP，コヒーレント制御，波束ダイナミクスからスペクトル法と緩和法による固有状態の計算と，量子断熱スイッチによる計算である．短い一般的発展ルーチンで与えられる時間依存法の多用性は確かに感銘を与える．

表記法について一言．本書での位置変数の習慣的な指定は文字 x である．しかし，古典–量子対応に重点を置いたある節では，代わりに文字 q が位置に使われる．文字 q が使われているときは読者が共役変数 p をさらに探す必要はないであろう．この表記上の微妙な意味合いにより，量子ダイナミクスに潜在する古典的構造が明白に出現する点に読者の認識が高められることが望まれる．

以上の導入により，読者を時間依存量子力学のすばらしい世界へ歓迎する．

目　　次

下巻の目次

第Ⅰ部

描像と概念

第1章　時間依存 Schrödinger 方程式

本書で学ぶ中心的課題は，以下の時間依存 Schrödinger 方程式である．

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{x},t) = H\Psi(\mathbf{x},t) \tag{1.1}$$

ここで $i=\sqrt{-1}$ であり，$\hbar$ は Planck 定数を 2π で割ったもので，その値は 1.05450×10^{-27} erg sec である.· H は以下のハミルトニアンである．

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \tag{1.2}$$

一般にポテンシャル関数 $V=V(\mathbf{x},t)$ は位置と時間の両方に依存する．しかし特に断りがない限り，時間に依存しない形 $V=V(\mathbf{x})$ を取り扱うこととする．式 (1.2) は 1 粒子を非相対論的に取り扱うものであることに注意しよう．簡単のため，特に断りがなければ，1 次元の Schrödinger 方程式を扱い，$\mathbf{x}\to x$ かつ $\nabla^2 \to \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ とする．

この方程式を満たす $\Psi(x,t)$ は，波動関数と呼ばれる．量子力学の標準的解釈では，波動関数が規格化されている．つまり $\int_{-\infty}^{\infty}|\Psi(x,t)|^2dx=1$ のとき，$|\Psi(x,t)|^2dx$ は粒子を x と $x+dx$ の間に発見する確率である．$|\Psi(x,t)|^2$ は粒子を位置 x，時間 t に見出す**確率密度**と呼ばれる．与えられた $\Psi(x,0)$ に対して，$\Psi(x,t)$ をあらゆる位置と時間に関し決定すれば，問題を完全に解いたことになる．関数 $\Psi(x,t)$ は，観測が行われない限り，原則として粒子の位置に関して知りうるすべてである．x の観測結果に確率分布が伴う事実は，不確定性原理が主張するものであり，これは後に詳しく議論する．

初等的な授業では通常，時間依存 Schrödinger 方程式（Time-Dependent

Schrödinger Equation; TDSE）を，位置と時間を変数分離して解く．我々もこの標準的な取り扱いから始めることにするが，いくつか注意点がある．変数分離の手法は，当然ながら TDSE の**特殊解**をもたらすものであって，時間非依存観測量の予言には，非直感的な性質を持っている．この点は何世代もの学生達にとって概念的な落とし穴となっており，量子力学において時間がどこに消えてしまったのか，学生にはわからないままになってしまう．このパラドックスに対する解決は，TDSE の**一般**解は，特殊解の任意の重なり合わせになっている点によく注意しておくことである．こうした重ね合わせを考えてはじめて，量子力学の時間に依存した振る舞いを観察でき，古典力学での直感との対応を回復することができる．この本で特に強調したいのは，こうした解の重ね合わせ，もしくは**波束**が，いささかも奇妙なものではなく，自然界に遍在した存在で，また特殊解よりも概念的に明確だということである．

1.1　変数分離と波束の再構築

変数分離の手法は，TDSE の解が存在し，積 $\Psi(x,t)=\psi(x)\chi(t)$ の形に書けることを仮定している．この形を試しに式 (1.1) へ代入し，両辺を $\psi(x)\chi(t)$ で割ると，次式を得る．

$$i\hbar\frac{\dot{\chi}(t)}{\chi(t)}=\frac{H\psi(x)}{\psi(x)} \tag{1.3}$$

式 (1.3) の左辺は時間のみの関数となっており，右辺は位置のみの関数である．したがって左辺と右辺は共通の定数と等しくなっており，この値はエネルギーと呼ばれる．これによって $\psi(x)$ と $\chi(t)$ に関する式を 1 つずつ，合わせて 2 つの式を得る．

$$i\hbar\,\dot{\chi}(t)=E\,\chi(t) \tag{1.4}$$

$$H\,\psi_E(x)=\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right\}\psi_E(x)=E\,\psi_E(x) \tag{1.5}$$

式 (1.4) は直ちに次の形に解くことができる．

$$\chi(t)=\chi_0\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{1.6}$$

式 (1.5) は時間**非依存** Schrödinger 方程式（Time-Independent Schrödinger Equation; TISE）であり，特定のポテンシャル関数 $V(x)$ に依存している．この方程式

は“固有値方程式”で，定数 E は固有値，波動関数 $\psi_E(x)$ は固有関数もしくは固有状態と呼ばれる．束縛ポテンシャルには，物理的に意味のある解は，ある特定の離散的な E の値にしか存在しない．非束縛ポテンシャルでは，連続的な E の値に対して物理的意味のある解が存在する．物理的意味のある解に対応したエネルギーの集合を“スペクトル”と呼ぶ．ほとんどの場合，式 (1.5) は解析的に解くことができない．したがって時間依存 Schrödinger 方程式の解は，次のように書いてよいだろう．

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x)\,\chi_0\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{1.7}$$

ここで χ_0 は全体に乗せられる因子で，$\psi_E(x)$ の一部に含めることもできることに注意しよう．後者の大きさは，全体に乗ぜられる因子も含めたうえで時間非依存 Schrödinger 方程式で決定され，それは通常以下の規格化条件が満たされるようにする．

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

したがって一般性を失わずに次式の形に書ける．

$$\Psi(x,t) = \psi_E(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{1.8}$$

ここで式 (1.8) が，どちらかといえば単純な時間依存性を持つことに注意しよう．確率密度 $|\Psi(x,t)|^2$ が式 (1.8) で与えられることを考慮すると，時間 t に依存しない次式を得る！

$$|\Psi(x,t)|^2 = \left(\psi_E(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\right)^* \psi_E(x)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = |\psi_E(x)|^2 \tag{1.9}$$

時間によって確率密度が変化しないのであれば，粒子がどこで見つかるかについて，何ら時間依存性はない．したがって実質的に運動はない．しかし量子力学は，それが記述したい微視的世界が常に時間変動を含むことを考えると，そうした運動を記述可能でなければならない．このパラドックスに対する回答は，式 (1.7) が TDSE の“特殊”解[1]として知られるものであることを認識することである．一般に，あらゆる特殊解の線形結合は，また TDSE の解となっている．特殊解の線形結合を，そ

[1]訳者注：原著では particular solution となっている．訳語として「特殊解」を当てておいた．ただし微分積分学の用語としての特殊解（同次でない線形微分方程式の解を構成するときに用いる）とは一致していない．

れら各自がもつ特徴的な時間依存位相因子を含めつつ構成して，我々は確率密度の時間依存性を得るのである．単に 2 つの特殊解の線形結合をとった，最も簡単な例を考察しよう．

$$\Psi(x,t) = a\,\psi_E(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} + b\,\psi_{E'}(x)e^{-\frac{i}{\hbar}E't} \tag{1.10}$$

このとき確率密度は次式で与えられる．

$$|\Psi(x,t)|^2 = |a|^2|\psi_E(x)|^2 + |b|^2|\psi_{E'}(x)|^2 + 2\mathrm{Re}\left\{a^*\,b\,\psi_E^*(x)\,\psi_{E'}(x)\,e^{-i\frac{(E'-E)t}{\hbar}}\right\} \tag{1.11}$$

式 (1.11) は 3 つの項を持っている．1 つは ψ_E のみからなり，もう 1 つは $\psi_{E'}$ のみからなり，3 つ目の項はこれら 2 つの項の干渉から生じている．この干渉項は異なるエネルギーを持つ固有状態を重ね合わせた結果 — 波束である．$|\Psi(x,t)|^2$ の時間依存性に関するすべては，この干渉項に含まれており，それゆえ我々は極めて一般的に，**波束**— 異なるエネルギーをもつ状態の重ね合わせ — が確率密度に時間依存性を生ずるため必要であるといえるのである．これは他の観測量，粒子の位置平均や運動量平均に関しても同様である．我々は TDSE の “一般” 解を，特殊解を使って以下のように書き下すことができる．

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\,\psi_n(x)\,e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t} \qquad (\text{離散スペクトル}) \tag{1.12}$$

$$= \int_0^{\infty} a(E)\,\psi_E(x)\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}dE \qquad (\text{連続スペクトル}) \tag{1.13}$$

(スペクトルに離散部分と連続部分の両方をもつ系については，一般解は式 (1.12) と式 (1.13) の和である)．ここでの重要な帰結は，観測量の単純でない時間依存性を得るには，TISE を解いた後に波束を “再構築” する必要があること，すなわち TISE の解を，それぞれの振幅と位相を加えて重ね合わせる必要があるということである．

1.2　期待値

量子力学では，すべての実験的観測量は，エルミート演算子と呼ばれる種類の演算子と結びつけられる．実験的観測量の平均値は，区別がつかない系を使って実験が複数回繰り返されるとすると，単に起こりうる結果のそれぞれを，その結果を得る

確率の重みで平均化したものである．この平均値は“期待値”として知られており，観測量に対応する演算子 $\hat{A}$ と波動関数 $\Psi(x,t)$ に関して次式のように表現される．

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\,\hat{A}\,\Psi(x,t)\,dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\,\Psi(x,t)\,dx} \tag{1.14}$$

もし $\Psi(x,t)$ が規格化されていると，期待値に関する表式はより簡単な形となる．

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\,\hat{A}\,\Psi(x,t)\,dx \tag{1.15}$$

式 (1.14) の証明を含む，エルミート演算子に関する完全な議論は，第 8 章に譲ろう．ただし，ここでの目的と第 I 部の残りの部分で頻出するエルミート演算子とそれが $\Psi(x,t)$ にもたらす作用は，表 1.1 にまとめておいた．

表 1.1 最も一般的な量子力学の観測量，それに対応する演算子，それぞれが波動関数に及ぼす効果

観測量	演算子	波動関数への影響
位置	$\hat{x}$	$x\Psi(x,t)$
運動量	$\hat{p}$	$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)$
ポテンシャルエネルギー	$\hat{V}$	$V(x)\Psi(x,t)$
運動エネルギー	$\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t)$
ハミルトニアン	$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$	$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right\}\Psi(x,t)$

期待値 $\hat{x}$ を時間の関数として考えよう．

$$\langle \hat{x} \rangle_t = \int \Psi^*(x,t)\,\hat{x}\,\Psi(x,t)\,dx \tag{1.16}$$

式 (1.7) の波動関数については

$$\begin{aligned}\langle \hat{x} \rangle_t &= \int \psi_E^*(x)\,e^{\frac{i}{\hbar}Et}\,x\,\psi_E(x)\,e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\,dx \\ &= \int \psi_E^*(x)\,x\,\psi_E(x)\,dx \\ &= \langle \hat{x} \rangle_0\end{aligned} \tag{1.17}$$

となり期待値は時間に依存しない．

ここで $\Psi(x,t)$ が 2 つの異なる特殊解の重ね合わせ，つまり式 (1.10) の場合を考

えよう．この波動関数を使って $\langle x \rangle_t$ の計算を繰り返すと，次式を得る．先に確率密度を計算したときと同様，$\langle x \rangle_t$ のすべての時間依存性は，干渉項に含まれている．

$$\langle x \rangle_t = |a|^2 \int x \, |\psi_E(x)|^2 dx + |b|^2 \int x \, |\psi_{E'}(x)|^2 dx$$
$$+2\mathrm{Re}\left\{ a^* b \int x \, \psi_E^*(x) \, \psi_{E'}(x) \, dx \, e^{-i\frac{(E'-E)t}{\hbar}} \right\} \tag{1.18}$$

極めて一般的に，あらゆる実験的観測量の時間依存性を得るには，異なるエネルギーをもつ状態の重ね合わせが必要である．

1.3　例題：箱の半分に存在する粒子

解析的に解ける例として，0 から L まで広がった箱の中に入った粒子を考えよう．粒子が箱の最低準位にあるとする．時刻 $t = 0$ に突然箱の大きさが拡大し，箱が 0 から $2L$ に広がったとする（図 1.1）．

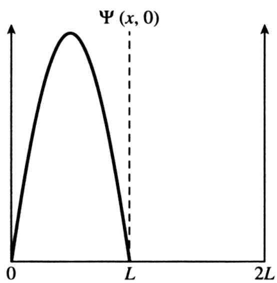


図 1.1　箱の半分に存在する粒子の初期条件

波動関数が $\Psi(x, \tau) = \Psi(x, 0)$ となる最小の周期 τ を求め，$t = \tau/2$ のときの波動関数を描画してみよう．

$t = 0$ では，$\Psi(x, 0)$ は以前の箱 $[0, L]$ での規格化された固有状態である．

$$\Psi(x, 0) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

新しい箱 $[0, 2L]$ での波動関数 $\psi_n(x)$ と固有値 E_n は，次式になることに注意しよう．

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2L}\right), \qquad E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8mL^2} \qquad n = 1, 2, \cdots$$

Ψ の時間発展を計算するには，$\Psi(x,0)$ を新しい固有関数 ψ_n の完全な組で展開すればよい．新しい固有関数の時間依存性は，単に新しいハミルトニアンでの位相因子で表される．

$$\Psi(x,0) = \sum_n a_n\,\psi_n(x)$$

ここで

$$a_n = \int_0^L \Psi(x,0)\,\psi_n^*(x)\,dx = \int_0^L \left\{\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)\right\}\left\{\sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2L}\right)\right\} dx$$

この積分を行う前に，対称性から $n = 2$ 以外のすべての偶数 n について $a_n = 0$ であることに注意しよう（図 1.2 参照）．

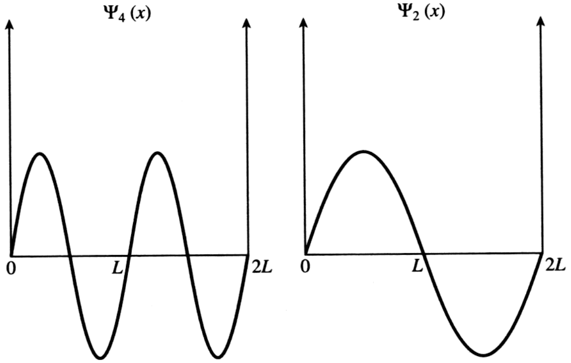


図 1.2 $\Psi(x,0)$ は，$n = 2$ 以外のすべての偶数 n をもつ $\psi_n(x)$ に直交している．これは $\Psi(x,0)$ が範囲 $[0,L]$ の外側で消失し，その範囲での全箱の偶の固有関数はすべて，半箱での励起状態に対応するためである．これを $n = 4$ の場合について，左の図に示した．唯一の例外は右図に示した $n = 2$ の場合で，この場合は範囲 $[0,L]$ において $\Psi(x,0)$ と本質的に同一となる．ここで大文字の Ψ を時間発展する状態に用い，小文字の ψ_n を固有関数に用いた．

$n = 2$ は，対称性では係数が消えない唯一の状態であることから，まずこの重な

り積分を計算する．

$$a_2 = \int_0^L \left\{ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \right\} \left\{ \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \right\} dx = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

n が奇数の場合には，次の式で a_n を計算する．

$$\int_0^a \sin(bx)\sin(cx)dx = -\frac{1}{2}\left[\frac{\sin[(b+c)a]}{b+c} - \frac{\sin[(b-c)a]}{b-c}\right]$$

$a = L,\ b = \frac{\pi}{L},\ c = \frac{n\pi}{2L}$ と置くと

$$\begin{aligned} a_n &= -\sqrt{2}\left[\frac{(-1)^{\frac{n+1}{2}}}{(n+2)\pi} + \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{(n-2)\pi}\right] \\ &= \frac{4\sqrt{2}(-1)^{\frac{n+1}{2}}}{(n+2)(n-2)\pi} \end{aligned}$$

ここで次の関係を使った．

$$\sin\left(\pi + \frac{n\pi}{2}\right) = (-1)^{\frac{n+1}{2}}; \qquad \sin\left(\pi - \frac{n\pi}{2}\right) = (-1)^{\frac{n-1}{2}}$$

最初のいくつかの重なり積分の数値は

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{-4\sqrt{2}}{(3)(-1)\pi} = .600 & a_5 &= \frac{-4\sqrt{2}}{(7)(3)\pi} = -.086 \\ a_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} = .707 & a_7 &= \frac{4\sqrt{2}}{(9)(5)\pi} = .040 \\ a_3 &= \frac{4\sqrt{2}}{(5)\pi} = .360 & a_9 &= \frac{-4\sqrt{2}}{(11)(7)\pi} = -.023 \end{aligned}$$

確認には，$\sum_{n=1}^{9} |a_n|^2 = .999 \cong 1$ に注意しよう．

これらの関数を位相因子と係数を付けて組み合わせ，波束の時間依存を解析しよう．

$$\begin{aligned} \Psi(x,t) &= \sum_n a_n \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2L}\right) e^{-i\frac{n^2\pi^2\hbar}{8mL^2}t} \\ &= \sum_n a_n \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2L}\right) e^{-in^2\omega_1 t} \end{aligned}$$

ここで $\omega_1 = \frac{\pi^2\hbar}{8mL^2}$ と定義した．基本周期を求めるために，$\omega_1 t = 2\pi$ のとき $n^2\omega_1 t$ も 2π の整数倍になることに注意しよう．したがって $t = \tau = \frac{2\pi}{\omega_1}$ では，すべての n について位相因子が 1 となり，$\Psi(x,\tau) = \Psi(x,0)$ となる．したがって $\tau = \frac{2\pi}{\omega_1} = \frac{16mL^2}{\hbar\pi}$

は基本周期である．

$\Psi(x, \frac{\tau}{2})$ を描く前に，なぜ $\Psi(x,0)$ は右側で打ち消し合い，左側では打ち消し合わないのか考えよう．我々は $\sum_{n \text{ odd}} a_n\psi_n(x)$ が対称的なことを知っている（対称関数の和は対称のため）．したがって $t=0$ において図 1.3 に示したような打ち消し合いが右側で起こっているに違いないと推測してよいだろう．

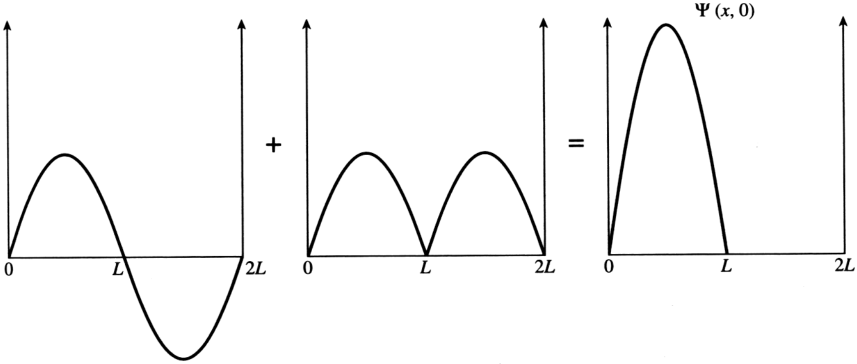


図 1.3 時刻 $t=0$ で，箱の右側において ψ_2 の成分(左図)は，他の奇の n を持つすべての ψ_n を足し合わせたもの(中央図)と等しく，$\Psi(x,0)$ の振幅に見られる正確な打ち消し合い(右図)が起こる．右図での振幅が，左図の振幅の 2 倍になっていることに注意すること．

半周期後には何が起こっているだろうか．$t=\frac{\tau}{2}$ では

$$\Psi(x,t) = \sum_n a_n \sqrt{\frac{1}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{2L}\right) e^{-in^2\pi}$$

すべての奇の n について $a_n e^{-in^2\pi} = -a_n$ であり，$n=2$ に関しては $a_n e^{-in^2\pi} = a_n$ である．すべての奇の ψ_n が符号を変え，ψ_2 が変化しないため，$\Psi(x, t=\frac{\tau}{2})$ は，図 1.4 のようになる．すなわち，波束は箱の左側で完全に打ち消し合い，右側に局在することになる．

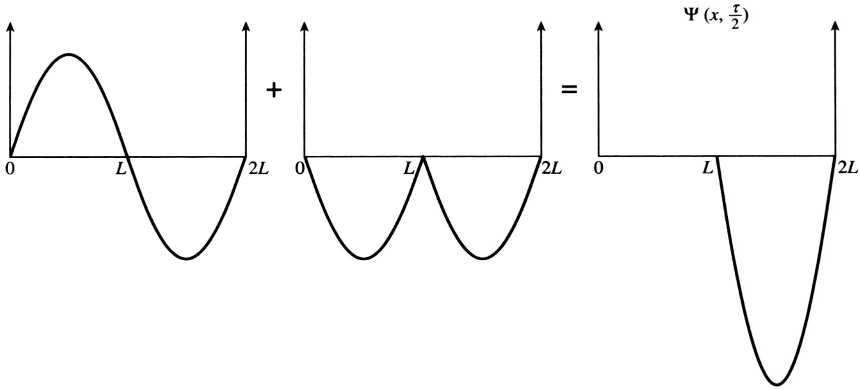


図 1.4　半周期後に，ψ_2 の位相は元に戻り(左図)，その一方，n が奇のすべての ψ_n が持つ位相は -1 倍される(中央図)．これによって $\Psi(x, \frac{\tau}{2})$ が**箱の左側**で完全に打ち消し合うことになる(右図)．振幅が負の値を持つことは，$|\Psi|^2$ に比例する確率密度には影響を及ぼさないことに注意しよう．図 1.3 と同様，右図での箱の中の振幅は，左図での箱の中の振幅の 2 倍である．

より進んだ文献と歴史に関するノート

Schrödinger の一連の原著論文は，英語に翻訳されて（Schrödinger, 1928）に収録されている．Schrödinger が時間に依存しない Schrödinger 方程式から出発し，4 つ目の論文（Schrödinger, 1926a, Part IV）になってようやく時間依存 Schrödinger 方程式を得ていることは興味深い．(Schrödinger, 1926b）では，Schrödinger は調和ポテンシャルに置かれた，ずれたガウス関数の時間依存性を探求している．これは現代の用語で “コヒーレント状態” と呼ばれるものであり，第 3 章で詳しく議論しよう．Schrödinger の原著論文での時間の導入に関する議論とこの触発的な分析は，Briggs (2000, 2001) を参照せよ．

文献

一般

1. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, vol.I (Wiley, New York, 1958).

2. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, vol.I (Wiley, New York, 1977).
3. R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics, vol.III: Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1965).
4. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Qunatum Mechanics, Nonrelativistic Theory* (Pergamon Press, Oxford, 1965).
5. L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1968).

Schrödinger の原著論文(タイトルは英訳より)

6. E. Schrödinger, Quantisation as a problem of proper values (Part I), Annalen der Physik 79, 361 (1926); (Part II), Annalen der Physik 79, 489 (1926); (Part III), Annalen der Physik 80, (1926); (Part IV), Annalen der Physik 81, 109 (1926).
7. E. Schrödinger, The continuous transition from micro- to macro-mechanics, Naturwissenschaften 28, 664 (1926).
8. E. Schrödinger, On the relation between the quantum mechanics of Heisenberg, Born, and Jordan, and that of Schrödinger, Annalen der Physik 79, (1926).
9. E. Schrödinger, *Collected Papers on Wave Mechanics*, translated from the second German edition by J. F. Shearer and W. M. Deans (Blackie and Son, London, 1928).

論文

10. J. S. Briggs and J. M. Rost, Time dependence in quantum mechanics, Eur. Phys. J. D 10, 311 (2000).
11. J. S. Briggs and J. M. Rost, On the derivation of the time-dependent equation of Schrödinger, Foundations of Physics 31, 693 (2001).

第2章　自由粒子波束

この章では最も単純な，x に依存しないポテンシャル $V(x)$ をもつ TDSE を調査する．これは自由粒子の運動として知られている．簡単のため $V(x)=0$ としよう．この場合，いかなる初期状態に対しても TDSE の完全解を書き下すことができ，波束の時間発展を詳細に調べることができる．時間の関数として，波束の中心と幅に関する一般的な表式が得られ，表式は古典力学での対応する式とよく似通ったものであることが見出されるだろう．停留位相積分の手法が，位相速度・群速度・分散といった概念とあわせて導入される．こうした手法や概念は，TDSE のみならず波動方程式全般に有用である．

自由粒子のポテンシャルは，2 次よりも高次でない特殊なポテンシャルの場合である．後者は次章の主題とすることとして，なぜ自由粒子を個別に扱うのだろうか？その答えは，次章で広範な種類のポテンシャルを扱うにしても，そこでは座標のガウス関数が初期状態として仮定されているからである．この章では初期状態は座標に関する任意の関数をとることが許されているが，それでもなおポテンシャルが消えるために解析的な解が可能である．それに加え，この章で導入される停留位相の手法は，ポテンシャル障壁による散乱の取扱いで，第 7 章に再度現れる．それにも関わらず読者は，自由粒子は 2 次よりも高次でない特殊なポテンシャル関数であることを心に留めておくべきで，後の章で自由粒子が再度扱われることがあっても，それはガウス型初期状態を仮定してのことである．

2.1　一般解

自由粒子ポテンシャル $V(x)=0$ を考察しよう．ハミルトニアンは単純に

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{2.1}$$

となる．前章と同様に，まず特殊解を見つけ，次に和をとる(積分する) ことで TDSE の一般解を構築する．特殊解の空間因子 $\psi(x)$ は，次式を満たさなくてはならない．

$$H\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.2}$$

固有関数と固有値は

$$\psi(x) = e^{\pm ikx} \tag{2.3}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \tag{2.4}$$

となり，ここで $p = \hbar k$ を運動量に対する古典表式との類推から定義した．

$$E_{\text{cl}} = \frac{1}{2}mv_{\text{cl}}^2 = \frac{p_{\text{cl}}^2}{2m} \tag{2.5}$$

固有値が連続スペクトルを構成することに注意しよう — あらゆる値の k (したがってあらゆる値の E) に物理的に許容される解が存在する．空間と時間の因子を組み合わせれば特殊解が得られる．

$$\Psi(x,t) = e^{-ikx}e^{\frac{i}{\hbar}Et} = e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} \tag{2.6}$$

ここで k は $-\infty$ から ∞ に変化しうる．

$\Psi(x,t)$ がどう移動するか調べる前に，一般的な波動方程式の文脈で，その静的な特徴を議論しよう．まず t を固定し，x を変化させることを考える．波動は $k(x_2 - x_1) = n2\pi$ であれば，x_1 と x_2 で同じ値を持つ．$n = 1$ を選ぶと，波長 $\lambda = x_2 - x_1$ の一意の定義が与えられ，したがって $k\lambda = 2\pi$ もしくは $k = 2\pi/\lambda$ である．このように k は単位長さ当りのラジアンの数(周期数の 2π 倍)を特徴づけるもので，“波数” と呼ばれる．波数の定義は，いかなる波動方程式の解にもある属性で，Schrödinger 方程式で特徴的なのは $p = \hbar k = h/\lambda$ となることである．これは波動力学に先行した，有名なド・ブロイ (de Broglie)の関係である．その物理的意味は，運動量が空間的な振動密度，つまり単位長さ当りの振動数に比例するということである．

さて次に x を固定し，t を変化させる．$e^{i\omega t}$ の形を持ついかなる波動も $\omega(t_2 - t_1) = n2\pi$ であれば，t_2 と t_1 で同じ値を持つ．$n = 1$ を選ぶと，基本的な周期 $\tau = t_2 - t_1$，すなわち $\omega\tau = 2\pi$ が定義される．ω は単位時間当りのラジアン数を特徴づけるもの

で，“角周波数” と呼ばれる．それは $\nu = 1/\tau$ で定義される振動数 ν に，2π を掛けたものである．先程と同じく，角周波数の定義は，いかなる波動方程式の解にもある属性で，Schrödinger 方程式の場合には

$$E = \hbar\omega = h\nu \tag{2.7}$$

となる．この関係は Einstein によるもので，これも波動力学に何年も先行した．

自由粒子では

$$\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{2.8}$$

となり，これは ω と k の間の単純な関数関係である．この関数関係は “分散” として知られる．他の波動方程式のように，分散 $\omega(k)$ は波動の “位相速度” と “群速度” の両方を決定する．

$$\text{位相速度} = \frac{\omega}{k} \tag{2.9}$$

$$\text{群速度} = \frac{\partial\omega}{\partial k} \tag{2.10}$$

この ω と k の特定の関数関係によって，量子波動の運動は，自然界の他の波動とは区別される．

位相速度の概念を探求するために，式 (2.6) を以下のように書き換える．

$$\Psi(x,t) = e^{ik\left(x - \frac{\hbar k}{2m}t\right)} = e^{ik(x-vt)} \tag{2.11}$$

$x - vt = 0$ である限り，x と t を変化させても，一定値の波動振幅が得られる．これは $x = vt$ という条件になる．t の増加とともに x も増加することから，“位相速度” と呼ばれる $v = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{\omega}{k}$ をもって波動 $\Psi(x,t)$ は右へと進行していく．波束の運動量は p つまり $\hbar k$ だから，位相速度は $p/2m$ となって速度の古典表式の半分である．古典的振る舞いを得るには，波束を使ってその “群速度” $\frac{\partial\omega}{\partial k}$ を調べる必要がある．以下ではこれを扱う．

式 (1.13) から，自由粒子の波束の一般解を以下のように書けることがわかる．

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} dk \tag{2.12}$$

関数 $a(k)$ は，$t = 0$ での波束からフーリエの定理を使って計算できる．$t = 0$ で，

波束は次式となる．

$$\Psi(x,0)=\int_{-\infty}^{\infty}a(k)e^{ikx}dk \tag{2.13}$$

式 (2.13) の両辺を $e^{-ik'x}$ 倍し，さらに x で積分してディラックのデルタ関数の性質(付録 A 参照)

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ik'x}e^{ikx}dx=2\pi\delta(k-k') \tag{2.14}$$

を使うと，以下の式を得る．

$$a(k)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x,0)\,e^{-ikx}dx \tag{2.15}$$

式 (2.12) を次のように書き換えよう．

$$\Psi(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}a(k,t)\,e^{ikx}dk \tag{2.16}$$

ここで次のように定義した．

$$a(k,t)=a(k)\,e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} \tag{2.17}$$

式 (2.14) を使うと，次式がわかる．

$$a(k,t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x,t)\,e^{-ikx}dx \tag{2.18}$$

式 (2.16) と式 (2.18) は，$\Psi(x,t)$ と $\Psi(k,t)$ の対照的な関係を示している．以降 $a(k,t)$ を波動関数の k **表示**と呼ぶ．

練習 2.1

(a) 式 (2.14) を使って，波動関数 $\Psi(x,0)$ が規格化されているときに次式が成り立つことを示せ．

$$\int_{-\infty}^{\infty}a^*(k,t)\,a(k,t)\,dk=\int_{-\infty}^{\infty}a^*(k)\,a(k)\,dk=\frac{1}{2\pi} \tag{2.19}$$

(b) 上の (a) の結果と式 (2.18) を使って，$\Psi(x,0)$ が規格化されていれば，$\Psi(x,t)$ も規格化されていることを示せ．

2.2 波束の中心

2.2.1 k 表示を使った計算

ここにおいて波束の中心の時間発展を考察することができる.

$$\langle x \rangle_t = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\, x\, \Psi(x,t)\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t)\, \Psi(x,t)\, dx} \tag{2.20}$$

k 表示で $\langle x \rangle_t$ を解析的に計算することができる. k 表示では位置演算子 $\hat{x}$ が $i\frac{\partial}{\partial k}$ で与えられること (第 8 章の式 (8.98) 参照) を使うと

$$\langle x \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} a^*(k,t)\, i\, \frac{\partial}{\partial k} a(k,t)\, dk \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} a^*(k,t)\, a(k,t)\, dk \tag{2.21}$$

$$= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \left(a(k) e^{-\frac{i\hbar k^2}{2m} t} \right)^* i\, \frac{d}{dk} \left(a(k) e^{-\frac{i\hbar k^2}{2m} t} \right) dk \tag{2.22}$$

$$= 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} a^*(k)\, (\hbar k t/m)\, a(k)\, dk + \langle x \rangle_0 \tag{2.23}$$

$$= \frac{\langle p \rangle t}{m} + \langle x \rangle_0 \tag{2.24}$$

式 (2.22) を導出するのに, 式 (2.17) と式 (2.19) を利用した. 式 (2.23) の 2 つの項は, 式 (2.22) の微分から生じており, ここで $t = 0$ であることを指摘しておいた. 式 (2.22) は次にまとめられる.

$$\langle x \rangle_0 = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} a(k)^*\, i\, \frac{da(k)}{dk}\, dk \tag{2.25}$$

式 (2.23) の $a(k)$ が時間に依存しないことに目を向けると, 式 (2.24) の $\langle p \rangle$ は時間に依存しないことがわかる. したがって $\langle p \rangle_t = \langle p \rangle_0 = \langle p \rangle$ であり, これは古典力学における自由粒子の運動と一致する.

練習 2.2 $a(k)$ が実数であれば, $\langle x \rangle_0 = 0$ であることを示せ.

"群速度" を, 波束の中心の速度として定義すると

$$v_{\mathrm{g}} = \frac{d\langle x \rangle_t}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} \tag{2.26}$$

が得られ, これは当然のことながら古典的関係 $v_{\mathrm{cl}} = \frac{p_{\mathrm{cl}}}{m}$ からの類推である. 古典

力学と同様，自由粒子では群速度が時間に依存せず，$t=0$ における $a(k)$ の分布で完全に決定される．式 (2.24) に体現される古典力学と量子力学の対応が，**いかなる** $a(k)$ **の分布についても**生き残ることは驚くべき事実で，Ehrenfest 定理の特殊な場合を表している（第 4 章参照）．

2.2.2　停留位相の手法

停留位相の視点からも，波束中心の速度に関する同じ関係式を得ることができる．式 (2.12) は次の形に書くことができ

$$\Psi(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}a(k)e^{i\Phi(k,x;t)}dk \tag{2.27}$$

ここで

$$\Phi(k,x;t)=kx-\frac{\hbar k^2}{2m}t \tag{2.28}$$

とした．

我々は $a(k)$ が滑らかな関数であると仮定し，$k=\langle k\rangle$ に頂点を持つことも仮定する．式 (2.27) の位相因子は振動関数で，被積分関数の符号を入れ替えさせ，全体の積分領域では打ち消し合う傾向をもつ．符号の入れ替わりによる打ち消し合いが生じないためには，包絡関数 $a(k)$ のもとで位相の振動が最小となる必要がある．これは停留位相の条件と呼ばれるもので，$d\Phi/dk|_{k=\langle k\rangle}=0$ と表される．式 (2.28) に停留位相の条件を適用すると

$$\langle x\rangle_t=\frac{\hbar\langle k\rangle t}{m}=\frac{\langle p\rangle t}{m} \tag{2.29}$$

となる．式 (2.29) が自由粒子の位置運動に関する古典表式と正確に一致することに注意しよう．（$\langle x\rangle_0=0$．練習 2.2 参照）．$\langle x\rangle_t$ が波束の中心を定めるので，波束の中心が古典力学の方程式と密接な対応を持って動くことがわかる．

停留位相の議論は，もう少し厳密に行うこともできる（図 2.1 参照）．式 (2.12) を次のように書き換えよう．

$$\Psi(x,t)=e^{i\langle k\rangle x}\int_{-\infty}^{\infty}a(k)e^{i(k-\langle k\rangle)x}e^{-i\hbar[(k-\langle k\rangle)+\langle k\rangle]^2t/2m}dk \tag{2.30}$$

$$\begin{aligned}&=e^{i\langle k\rangle x}e^{-i\hbar\langle k\rangle^2t/2m}\\&\quad\times\int_{-\infty}^{\infty}a(k)e^{-i\hbar(k-\langle k\rangle)^2t/2m}e^{i(k-\langle k\rangle)(x-\langle x\rangle_t)}dk\end{aligned} \tag{2.31}$$

ここで $\langle x\rangle_t \equiv \hbar\langle k\rangle t/m$ と定義した．Δk を $a(k)$ の幅として，もし $\hbar(\Delta k)^2 t/2m \ll 2\pi$ であれば，因子 $e^{-i\hbar(k-\langle k\rangle)^2 t/2m}$ は 1 となる．$|x-\langle x\rangle_t|$ が大きい場合には，被積分関数は Δk の間隔内で何度も振動する．この様子は図 2.1(a) に示してあり，継続した振動が積分の打ち消しにつながることがわかる．

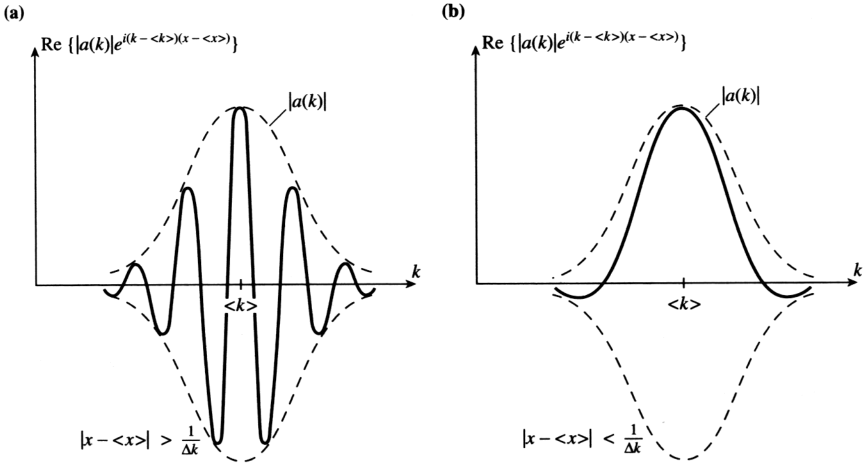


図 2.1　停留位相の手法を図解したもの（式 (2.31) の積分の最後の因子参照）．図は，積分すると $\psi(x)$ を与える k の関数の，振幅と位相の双方を表す．位相因子はパラメーターとして x に依存している．(a) では，x は $|x-\langle x\rangle| > 1/\Delta k$ となる値に固定されていて，Δk は $a(k)$ の幅である．積分する関数が Δk の間隔で何度も振動する場合には，積分値は小さい．(b) では，x は $|x-\langle x\rangle| < 1/\Delta k$ となる値に固定されている．したがって関数は間隔 Δk 内部で 1 周期以下の振動しか行わず，積分値は大きくなる．Cohen–Tannoudji(1977) より引用．

一方 $x \approx \langle x\rangle_t$ であれば，式 (2.31) の被積分関数の位相は，図 2.1(b) に示したように，ほぼ一定となり，$x \approx \langle x\rangle_t$ で $\Psi(x,t)$ が大きな値を持つ結果となる．$\Psi(x,t)$ が大きな値を持つ x は，関係 $\Delta k|x-\langle x\rangle_t| < 1$ で決定され，被積分関数の振動の強度は適用されない．これは位置と運動量の不確定性

$$\Delta k\ \Delta x \approx 1 \tag{2.32}$$

と関係がある．

2.2.3　波束の分散

波束の幅の時間発展とは何だろうか？　波束の幅は，一般的に次式で測られる．

$$\Delta x = [\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2]^{1/2} \tag{2.33}$$

幅の変化速度の正当な測定は "分散" で，定義は以下である．

$$\frac{[(\Delta x)_t^2 - (\Delta x)_0^2]^{1/2}}{t} \tag{2.34}$$

2 次モーメントを計算するのに，再度波束の k 表示を使う．

$$\langle x^2\rangle_t = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \left(a(k)\, e^{-\frac{i\hbar k^2}{2m}t}\right)^* \left[-\frac{\partial^2}{\partial k^2}\left(a(k)\, e^{-\frac{i\hbar k^2}{2m}t}\right)\right] dk \tag{2.35}$$

2 次微分は次に等しく

$$\left[\frac{1}{a}\frac{\partial^2 a}{\partial k^2} + \frac{2}{a}\frac{\partial a}{\partial k}\left(-i\frac{\hbar kt}{m}\right) + \left(-i\frac{\hbar t}{m}\right) + \left(-i\frac{\hbar kt}{m}\right)^2\right]\left(a(k)\, e^{-\frac{i\hbar k^2}{2m}t}\right) \tag{2.36}$$

したがって $\langle x^2\rangle_t$ は次になる．

$$\begin{aligned}\langle x^2\rangle_t = -2\pi \int_{-\infty}^{\infty} a^*(k)\, a(k) \\ \times \left[\frac{1}{a}\frac{\partial^2 a}{\partial k^2} + \frac{2}{a}\frac{\partial a}{\partial k}\left(-i\frac{\hbar kt}{m}\right) + \left(-i\frac{\hbar t}{m}\right) + \left(-i\frac{\hbar kt}{m}\right)^2\right] dk\end{aligned} \tag{2.37}$$

$a(k)$ が実数 $(a^* = a)$ だと仮定すると，第 2 項を部分ごとに積分できることになり，第 2 項と第 3 項が打ち消し合う．

$$\langle x^2\rangle_t = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} a^*(k)\, a(k) \left[-\frac{1}{a}\frac{\partial^2 a}{\partial k^2} + \frac{\hbar^2 k^2 t^2}{m^2}\right] dk \tag{2.38}$$

時刻 $t = 0$ では，次式に簡略化される．

$$\langle x^2\rangle_0 = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} a^*(k) a(k) \left[-\frac{1}{a}\frac{\partial^2 a}{\partial k^2}\right] dk \tag{2.39}$$

したがって

$$\langle x^2\rangle_t - \langle x^2\rangle_0 = \frac{\hbar^2 t^2 \langle k^2\rangle}{m^2} \tag{2.40}$$

最終的に次式となる．

$$(\Delta x)_t^2 - (\Delta x)_0^2 = (\langle x^2\rangle_t - \langle x^2\rangle_0) - (\langle x\rangle_t^2 - \langle x\rangle_0^2) \tag{2.41}$$

$$= \frac{\hbar^2 t^2 \langle k^2\rangle}{m^2} - \left(\frac{\hbar k \langle k\rangle}{m}\right)^2 = \hbar^2 (\Delta k)^2 t^2/m^2 \tag{2.42}$$

ここで式 (2.40), (2.24) と練習 2.2 を利用した．式 (2.42) をまとめ直すと，次式が得られる．

$$\frac{[(\Delta x)_t^2 - (\Delta x)_0^2]^{1/2}}{t} = \hbar\Delta k/m = \Delta p/m \tag{2.43}$$

これは自由粒子の波束の幅が時間によって変化する割合を表す，求めていた表式である．式 (2.43) の導出にあたり，$a(k)$ が実数とした仮定は，単に数学を単純にするためではなく，正当な物理的基盤を持つ．実際，もし $a(k)$ に複素数を認めると，波束の幅が広がる以前に小さくなりうる（練習 3.8 と 5.6 参照）．そして式 (2.43) の左辺は意味のある比率へと減少する．この問題は，$t=0$ において波束が最大に縮まっていると定義することで避けられ，$a(k)$ が実数であることを意味する．

群速度と分散の概念が，あらゆる波動関数の解に対して適用できることを示して，この章を終えることにしよう．群速度の一般的な定義は

$$v_{\mathrm{g}} = \frac{\langle x\rangle_t - \langle x\rangle_0}{t} = \left\langle \frac{\partial\omega}{\partial k}\right\rangle \tag{2.44}$$

であり，分散の一般的な定義は次式である（練習 2.4 と 2.5 参照）．

$$分散 = \frac{[(\Delta x)_t^2 - (\Delta x)_0^2]^{1/2}}{t} = \left[\left\langle\left(\frac{\partial\omega}{\partial k}\right)^2\right\rangle - \left\langle\frac{\partial\omega}{\partial k}\right\rangle^2\right]^{1/2} \tag{2.45}$$

Schrödinger 方程式に関しては $\omega(k) = \hbar k^2/2m$ なので

$$v_{\mathrm{g}} = \frac{\hbar\langle k\rangle}{m} = \frac{\langle p\rangle}{m} \tag{2.46}$$

と

$$分散 = \frac{\hbar}{m}\left(\langle k^2\rangle - \langle k\rangle^2\right)^{1/2} = \frac{\hbar}{m}\Delta k = \frac{\Delta p}{m} \tag{2.47}$$

となる．

練習 2.3　スケールされた平面波を次のように定義する．

$$\psi_p(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tag{2.48}$$

(a) 式 (2.48) が次の意味において**運動量規格化**された平面波であることを示せ．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_p^*(x)\psi_{p'}(x)dx = \delta(p-p') \tag{2.49}$$

［ヒント：デルタ関数の性質 $\delta(cx) = \frac{1}{|c|}\delta(x)$ を使え．］

(b) $\Psi(x,t)$ は運動量規格化された状態を使って，次のように表現される．

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}(p,t)\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}dp \tag{2.50}$$

以下を示せ．

$$\tilde{\Psi}(p,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,t)\frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}dx \tag{2.51}$$

式 (2.50) と式 (2.51) の間の対称性は，似通った関係の式 (2.16) と式 (2.18) に見られる $\Psi(x,t)$ と $a(k,t)$ の間のものよりも，よりいっそう際だっている．関数 $\tilde{\Psi}(p)$ は p **表示**の $\Psi(x)$ と呼ばれ，第 8 章で十分に議論する．

練習 2.4　式 (2.17) の $a(k,t)$ を，TDSE のみならず一般的な波動関数に有効な，より一般的な形

$$a(k,t) = a(k)e^{-i\omega(k)t} \tag{2.52}$$

に置き換えよ．式 (2.26) の一般化が

$$v_{\mathrm{g}} = \left\langle \frac{\partial\omega}{\partial k} \right\rangle \tag{2.53}$$

であることを示せ．

練習 2.5　式 (2.17) の $a(k,t)$ を，式 (2.52) で与えられるより一般的な表式で置き換えよ．任意の分散 $\omega(k)$ への式 (2.43) の一般化が

$$\frac{[(\Delta x)_t^2 - (\Delta x)_0^2]^{1/2}}{t} = \left[\left\langle\left(\frac{\partial\omega}{\partial k}\right)^2\right\rangle - \left\langle\frac{\partial\omega}{\partial k}\right\rangle^2\right]^{1/2} \tag{2.54}$$

であることを示せ.

より進んだ文献と歴史に関するノート

群速度の概念は，Hamilton と Stokes による初期の扱いを拡張し，Rayleigh 卿によって発展を見た(1877)．停留位相積分と群速度の関係は，William Thomson (後の Kelvin 卿)によって発見された(1887)．Havelock による短い本は，珠玉である．これは群速度の概念の発展と，多くの種類の波動現象への適用について，すばらしい歴史的な視点を提供している．Brillouin による本(1960)は，群速度と信号速度の対比の問題を取り扱っており，これもまた歴史についての卓越した資料である．

文献

一般

1. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, vol.I (Wiley, New York, 1958).
2. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, vol.I (Wiley, New York, 1977).
3. G. Strang, *Introduction to Applied Mathematics* (Wellesley-Cambridge Press, Wellesley, MA, 1986).

群速度と停留位相

4. Lord Rayleigh, On progressive waves, Proc. London Math. Soc. 9, 21 (1877); reprinted in Scientific Papers by John William Strutt, Baron Rayleigh, vol.I, p.322.
5. W. Thomson, On the waves produced by a single impulse in water of any depth, or in a dispersive medium, Phil. Mag. 23, 252 (1887); reprited in *Mathematical and Physical Papers by Sir William Thomson, Baron Kelvin* (Cambridge University Press, 1910) vol.IV, p.303.
6. T. H. Havelock, *The Propagation of Disturbances in Dispersive Media* (Cambridge University Press, 1914).
7. L. Brillouin, *Wave Propagation and Group Velocity* (Academic Press, New York, 1960).

第3章　ガウス波束

この章では，$\Psi(x) = \exp(-\alpha x^2)$ の形をしたガウス波束の運動とその一般的な性質を調べる．ポテンシャル関数が 2 次以下の場合，ガウス型初期波束 $\Psi(x,0)$ はいつまでたってもガウス波束と呼ばれるガウス型の波束 $\Psi(x,t)$ であり続ける．ガウス波束は 2 次以下のポテンシャルに対してだけでなく，非調和ポテンシャルへの応用の基礎としても有効である．

この章では，次の一般化複素ガウス関数の積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+ibx+ic}dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}e^{-b^2/4a}e^{ic}\mathrm{Re}(a) > 0 \tag{3.1}$$

を頻繁に使う．

3.1　自由粒子のガウス波束

時刻 $t = 0$ で

$$\Psi(x,0) = Ne^{-\alpha_0 x^2} \tag{3.2}$$

と与えられる最も簡単な場合である自由粒子のガウス波束から始める．一般に α_0 は複素数であり，規格化定数 N は条件 $\int_{-\infty}^{\infty}\Psi(x)^*\Psi(x)dx = 1$ から決定される．

練習 3.1　式 (3.1) を利用して次を示せ．

$$N = \left(\frac{\alpha_0 + \alpha_0^*}{\pi}\right)^{1/4} = \left(\frac{2\mathrm{Re}(\alpha_0)}{\pi}\right)^{1/4} \tag{3.3}$$

波束の時間発展の解析的な表現を求めるため，前章で用いた手法を使う．ガウス関数を自由粒子のハミルトニアンの固有状態 e^{ikx} と固有値 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ で展開する．

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) e^{ikx - i\frac{\hbar k^2}{2m}t} dk \tag{3.4}$$

ここで $a(k)$ はまだ未知関数である．時刻 $t=0$ で波束は

$$\Psi(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) e^{ikx} dk = N e^{-\alpha_0 x^2} \tag{3.5}$$

となる．式 (2.15) の手法に従い，式 (3.1) と (3.5) を用いると係数 $a(k)$ は以下のように決定される．

$$a(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,0) e^{-ikx} dx = \frac{N}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_0}} e^{-k^2/4\alpha_0} \tag{3.6}$$

式 (3.6) を式 (3.4) に再び代入して

$$\Psi(x,t) = \frac{N}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_0}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2/4\alpha_0} e^{-i\left(\frac{\hbar k^2}{2m}\right)t} e^{ikx} dk \tag{3.7}$$

$$= \frac{N}{\sqrt{1 + \frac{2i\hbar\alpha_0 t}{m}}} e^{-x^2/\left[4\left(\frac{1}{4\alpha_0} + \frac{i\hbar t}{2m}\right)\right]} \tag{3.8}$$

を得る．

$$\alpha_t = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{2i\hbar\alpha_0 t}{m}} \tag{3.9}$$

$$\gamma_t = \frac{i\hbar}{2}\ln\left(1 + \frac{2i\hbar\alpha_0 t}{m}\right) \tag{3.10}$$

とすると式 (3.8) は

$$\Psi(x,t) = N e^{-\alpha_t x^2 + i\gamma_t/\hbar} \tag{3.11}$$

のように書き換えられる．ここで自由に時間発展されたガウス波束はいつまでもガウス型であり続けるという重要な性質を持つことがわかる．

自由粒子のガウス波束の時間依存性は，$\Psi(x,t) = \exp(-\alpha_t x^2 + i\gamma_t/\hbar)$ を仮定して時間依存 Schrödinger 方程式に代入するというまったく異なる方法からも導くことができる．x について整理すると α_t と γ_t に関して，上記の表式が得られる．我々は，もっと一般的な関数形

$$\Psi(x,t) = N\exp\left(-\alpha_t(x-x_t)^2 + \frac{i}{\hbar}p_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}\gamma_t\right) \tag{3.12}$$

を仮定してこの方法を説明する．ここで x_t, p_t, α_t, γ_t はすべて（潜在的に）時間依存の変数である．計算に必要な微分は以下のとおりである．

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x} = \left[-2\alpha_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}p_t\right]\Psi \tag{3.13}$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \left[\left(-2\alpha_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}p_t\right)^2 - 2\alpha_t\right]\Psi \tag{3.14}$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left[-\dot{\alpha}_t(x-x_t)^2 + 2\alpha_t(x-x_t)\dot{x}_t + \frac{i}{\hbar}(x-x_t)\dot{p}_t - \frac{i}{\hbar}p_t\dot{x}_t + \frac{i}{\hbar}\dot{\gamma}_t\right]\Psi \tag{3.15}$$

時間依存 Schrödinger 方程式に現れる上記の微分を利用し，$(x-x_t)$ について整理すると 4 つの波束変数の時間発展を記述する以下の微分方程式が得られる．

$$\dot{\alpha}_t = -\frac{2i\hbar}{m}\alpha_t^2 \tag{3.16}$$

$$\dot{p}_t = 0 \tag{3.17}$$

$$\dot{x}_t = \frac{p_t}{m} \tag{3.18}$$

$$\dot{\gamma}_t = -\frac{p_t^2}{2m} + p_t\dot{x}_t - \frac{\hbar^2\alpha_t}{m} \tag{3.19}$$

$\dot{p}$ と $\dot{x}$ に関する式を導く際に，$(x-x_t)$ の係数の実部と虚部を分けて整理した．自由粒子の場合，古典ハミルトニアンは単純に $H_{\rm cl} = p_{\rm cl}^2/2m$ である．したがって Hamilton 方程式は次のようになる．

$$\begin{aligned} \dot{p}_{\rm cl} &= \quad -\partial H_{\rm cl}/\partial x_{\rm cl} = 0 \\ \dot{x}_{\rm cl} &= \quad \partial H_{\rm cl}/\partial p_{\rm cl} = p_{\rm cl}/m \end{aligned} \tag{3.20}$$

見比べると，x_t と p_t は古典 Hamilton 方程式に従って時間発展しており，それぞれ古典的な位置と古典的な運動量に対応することがわかる．

γ に関する方程式もまた，古典力学との関連で面白い解釈ができる．運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの差として与えられる古典ラグランジアンを思いだそう (第 10 章参照)．

$$L_{\rm cl} = m\dot{x}^2/2 - V(x) \tag{3.21}$$

自由粒子に関しては $V(x)=0$ であり，古典ラグランジアンは簡単に $L_{\rm cl}=m\dot{x}^2/2$ となる．このことから，変数 γ に関する方程式 (3.19) は以下のようになる．

$$\dot{\gamma}_t = L_{\rm cl} - \frac{\hbar^2 \alpha_t}{m} \tag{3.22}$$

式 (3.16)～(3.19) を積分すると最終的に 4 つの波束変数の時間発展の表式が以下のように得られる．

$$p_t = p_0 \tag{3.23}$$

$$x_t = x_0 + \frac{p_t}{m} t \tag{3.24}$$

$$\alpha_t = \frac{\alpha_0}{1 + 2i\hbar\alpha_0 t/m} \tag{3.25}$$

$$\gamma_t = \frac{p_0^2}{2m} t + \frac{i\hbar}{2} \ln\left(1 + \frac{2i\hbar\alpha_0 t}{m}\right) \tag{3.26}$$

x_0 は初期波束の位置を，p_0 と α_0 は波束の初期運動量と初期の幅をそれぞれ表している．ここで，式 (3.25) と式 (3.9) はまったく同じものであり，また，式 (3.26) と式 (3.10) も初期運動量の効果も合わせると同じになる．

練習 3.2　古典ラグランジアンは以下のようにも表されることを示せ．

$$L_{\rm cl} = p\dot{x} - H \tag{3.27}$$

式 (3.27) は 6.3 節で使用する．

3.2　ガウス波束の一般的な性質

前の節では，式 (3.12) の一般的なガウス関数形を考えた．この節ではガウス関数の一般的な性質，特に位置と運動量の中心や位置空間や運動量空間での広がり幅，そして位置–運動量の相関を解析する．ここでの議論は，本質的にガウス波束の時間発展の問題ではなく，ガウス波束を “解剖” して得られる性質であることを強調するために，以下の表式を用いる．

$$\Psi(x) = N e^{-\alpha(x-x')^2 + ip'(x-x')/\hbar + i\gamma/\hbar} \tag{3.28}$$

ここで，α, x', p', γ は x によらないパラメーターである．x' と p' は実数とし，α と γ は複素数とする．複素数の γ に対しては，規格化定数 N は一般形 $N = \left(\frac{2\mathrm{Re}\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{\mathrm{Im}\gamma/\hbar}$ をとる．

練習 3.3 もし x' と p' が実数でなかったとしても，いつでも x'' や p'' が実数で，しかも式 (3.28) の指数部分は変化しない新しい変数の組 α', γ', x'', p'' を定義できることを示せ．

練習 3.4 式 (3.28) の一般化ガウス関数において $\langle\hat{x}\rangle = x'$, $\langle\hat{p}\rangle = p'$ となることを示せ．[ヒント：計算を簡単にするため，$y = x - x'$ と変数を変換せよ.]

練習 3.5 式 (3.28) の一般化ガウス関数において以下を示せ．

$$\Delta x = \sqrt{\langle\hat{x}^2\rangle - \langle\hat{x}\rangle^2} = \sqrt{\frac{1}{4\mathrm{Re}[\alpha]}}$$

$$\Delta p = \sqrt{\langle\hat{p^2}\rangle - \langle\hat{p}\rangle^2} = \left(2\hbar^2\alpha - \frac{\hbar^2\alpha^2}{\mathrm{Re}(\alpha)}\right)^{1/2} = \frac{\hbar|\alpha|}{\sqrt{\mathrm{Re}(\alpha)}}$$

$$\left\langle\frac{\hat{x}\hat{p}+\hat{p}\hat{x}}{2}\right\rangle - \hat{x}\hat{p} = \frac{-\hbar}{2}\frac{\mathrm{Im}(\alpha)}{\mathrm{Re}(\alpha)}$$

ここで，これらの関係から不確定性原理が示されることを確めよう．上の練習問題の式を使って

$$\Delta x(t)\Delta p(t) = \frac{\hbar}{2}\frac{|\alpha|}{\mathrm{Re}(\alpha)} \geq \frac{\hbar}{2} \tag{3.29}$$

を得る．自由粒子の場合，α の正確な形，式 (3.25) の α_t を使える．α_0 を実数とすると

$$\mathrm{Re}[\alpha_t] = \frac{\alpha_0}{1+4\hbar^2\alpha_0^2t^2/m^2} \qquad |\alpha_t| = \frac{\alpha_0}{(1+4\hbar^2\alpha_0^2t^2/m^2)^{1/2}} \tag{3.30}$$

がわかり，したがって

$$\Delta x(t) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1+4\hbar^2\alpha_0^2t^2}{m^2}\alpha_0} \tag{3.31}$$

$$\Delta p(t) = \hbar\sqrt{\alpha_0} \tag{3.32}$$

も示される．波束の不確定性関係はそれゆえ

$$\Delta x(t)\Delta p(t) = \frac{\hbar}{2}\sqrt{1+\frac{4\hbar^2\alpha_0^2 t^2}{m^2}} \geq \frac{\hbar}{2} \tag{3.33}$$

となる．時刻 $t=0$ のとき $\Delta x(t)\Delta p(t) = \hbar/2$ となり，波束は最小不確定性波束である．$t>0$ においては，常に $\Delta x(t)\Delta p(t)$ は $\hbar/2$ より大きくなり，ハイゼンベルクの不確定性原理を満たす．

練習 3.6　自由粒子のガウス波束の運動量表示を求めるため，式 (3.7) を式 (2.51) に代入せよ．運動量表示の波動関数から直接，幅 $\Delta p(t)$ を計算し，式 (3.32) に矛盾しないことを示せ．

練習 3.7　$\Delta x(t)$ と $\Delta p(t)$ に関する式 (3.31) と (3.32) は，式 (2.45) と (2.47) が示す一般的な分散関係に矛盾しないことを示せ．

図 3.1 は，位置空間での自由粒子の波束の時間発展を示している．負の時間で波

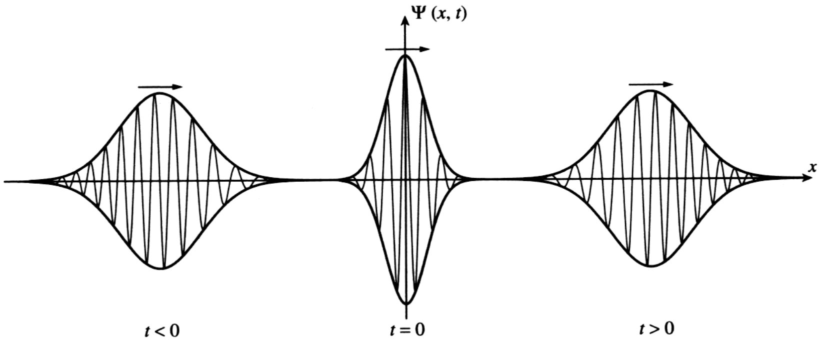


図 3.1　自由粒子のガウス波束の時間発展．周りの線は絶対値を，中の振動する線は実部を示している．振動部分の間の距離は，平均運動量の算定基準となる．中心の運動量は時間に対して定数で，位置の中心は単調に $\langle x\rangle_t = \langle p\rangle_t t/m$ で変化する．波束の幅は時刻 $t=0$ に至るまで減少し，そして増加する．時刻 $t=0$ で波束は最小不確定状態，すなわち $\Delta x\Delta p = \hbar/2$ になるが，それ以外の時間では，$\Delta x\Delta p > \hbar/2$ となる．波束の高さは $\Psi(x,t)$ のノルムが保存されているため，波束の幅に反比例しながら変化することに注意すること．

束が狭くなり，正の時間で広くなることがはっきりと示されている．図 3.2 は波束の Δx を時間の関数として示している．

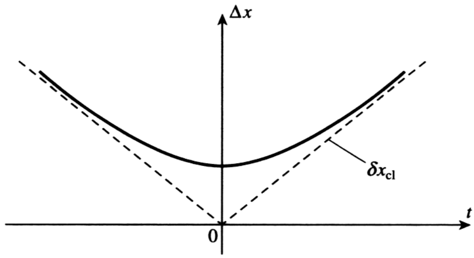


図 3.2　図 3.1 の波束の幅 Δx の時間変化. 大きな t に対しては，Δx は $t=0$ で $x=0$ を速度空間の分散 $\Delta p/m$ を持って離れていく古典粒子の集まりの位置空間での分散 $\delta x_{\rm cl}$ に近づいていく．

練習 3.8　波束が時刻 $t=0$ の近傍で最もコンパクトになるのは，その時刻で何が特別だからか．また逆に，時間がたった後にこの状態に至るための初期条件の選択として何がありうるか．[ヒント：式 (2.43) の下の議論を見よ．]

3.3　2 次ポテンシャル中のガウス関数

ポテンシャル存在下では，ガウス波束に何が起こるだろうか．以下の関数形

$$\Psi(x) = N \exp\left(-\alpha_t (x-x_t)^2 + \frac{i}{\hbar} p_t (x-x_t) + \frac{i}{\hbar}\gamma_t\right) \tag{3.34}$$

を仮定し，調和振動子

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \tag{3.35}$$

の時間依存 Schrödinger 方程式に代入し，$(x-x_t)$ について整理すると波束のパラメーターに関する以下の方程式が得られる（練習 3.18 参照）．

$$\dot{\alpha}_t = -\frac{2i\hbar}{m}\alpha_t^2 + \frac{i}{2\hbar} m\omega^2 \tag{3.36}$$

$$\dot{x}_t = \frac{p_t}{m} \tag{3.37}$$

$$\dot{p}_t = -m\omega^2 x_t \tag{3.38}$$

$$\dot{\gamma}_t = \frac{p_t^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 x_t^2 - \frac{\hbar^2}{m}\alpha_t \tag{3.39}$$

またしても，ここで x_t と p_t は Hamilton 方程式（式 (3.37), (3.38)）を満たし，その解は

$$x_t = x_0 \cos(\omega t) + (p_0/m\omega)\sin(\omega t) \tag{3.40}$$

$$p_t = p_0 \cos(\omega t) - m\omega x_0 \sin(\omega t) \tag{3.41}$$

となる．式 (3.36) は直接積分でき，少し式変形すると

$$\alpha_t = a\left(\frac{\alpha_0 \cos\omega t + ia\sin\omega t}{i\alpha_0 \sin\omega t + a\cos\omega t}\right) \tag{3.42}$$

が得られる（Heller, 1975）．ここで，$a = m\omega/2\hbar$ とした．時刻 $t = 0$ で $\alpha_t = \alpha_0$ であり，$\alpha_0 = a$ とすると $\alpha_t = a$ がすべての時刻で成り立つ．このとき，$\alpha_0 = a = m\omega/2$

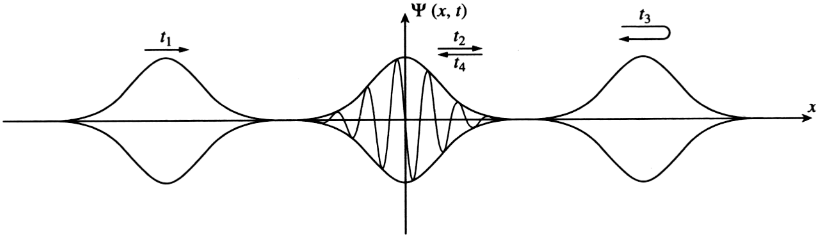


図 3.3　調和ポテンシャル中のガウス波束．周りの線は波束の絶対値を，中の振動する線は虚部を示している．ゼロ点の位相 $(\omega t/2)$ はわかりやすくするために取り除いた．ここで，位置と運動量の平均は，古典力学の運動方程式に従って変化していること，および，運動量の平均値は，古典的転回点（turning point）で 0 になり，ポテンシャルの底で最大値をとることに注意せよ．初期波束の幅は，振動の基底状態の幅と同じ $\alpha_0 = m\omega/2\hbar$ である．ここで，ω は振動子の角振動数である．これはいわゆる "コヒーレント状態" であり，ガウス波束は $\alpha_t = \alpha_0$ のまま，広がることなく運動する．

となり，波束の幅は変化しないので，この状態は“コヒーレント状態”（coherent state）と呼ばれる．この状態は，波束の位置と運動量の平均値が Hamilton 方程式に従い，またその幅が時間変化しないため，古典粒子のように振る舞う（図 3.3 参照）．

$\alpha_t \neq a$ の場合は“スクイーズド状態”（squeezed state）と呼ばれ，波束の幅は周期的に広がったり縮んだりする（図 3.4 参照）．スクイーズド状態の幾何学的な重要性は，Wigner の位相空間表示を導入する第 5 章で明らかになる．

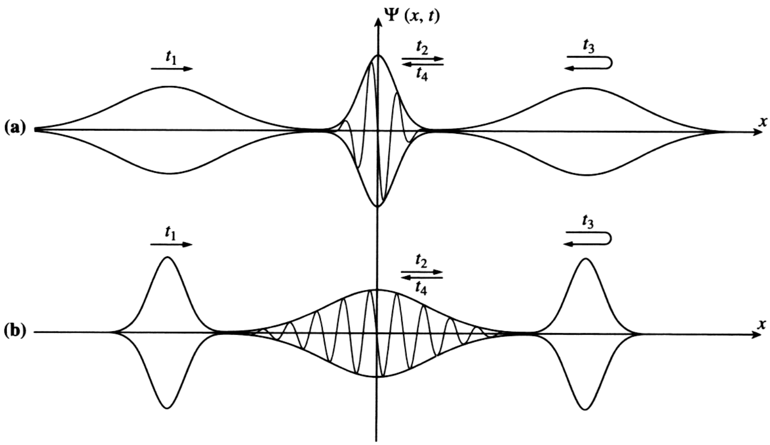


図 3.4　図 3.3 と同じであるが，初期ガウス波束の幅が異なる．(a) 初期ガウス波束の幅 α_0 が $\alpha_0 < m\omega/2\hbar$ の場合．ガウス波束の中心は古典力学の運動方程式に従うが，その幅は最初は縮み，その後広がるという変化が 1 周期に 2 回，周期的に起こる．(b) 初期ガウス波束の幅が $\alpha_0 > m\omega/2\hbar$ の場合．この場合もガウス波束の中心は古典力学の運動方程式に従う．この場合は，その幅は 1 周期に 2 回，最初は広がりその後縮む．

練習 3.9　α_t の時間変化から $\Delta x(t)$ の時間変化を導くことができる．$\Delta x(t)$ を α_0，ω，t の関数として求め，図示せよ．

練習 3.10　式 (3.34) を式 (2.51) に代入し，運動量表示の波束を求めよ．また，コ

ヒーレント状態の場合は，運動量空間でも波束の幅は時間変化しないことを示せ．

式 (3.39) の解は，少し複雑なので，ここで追加の議論をしておく．x_t，p_t，α_t の解析解がわかったので，それを用いると式 (3.39) は以下のように書き直すことができる．

$$\dot{\gamma}_t = \frac{p_t^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 x_t^2 - \frac{\hbar^2}{m}a\left(\frac{\alpha_0\cos\omega t + ia\sin\omega t}{i\alpha_0\sin\omega t + a\cos\omega t}\right) \tag{3.43}$$

古典ラグランジアンが $L_{\mathrm{cl}} = \frac{p_t^2}{2m} - \frac{1}{2}m\omega^2 x_t^2$ であることに注意し，新しい変数を

$$z = i\alpha_0\sin\omega t + a\cos\omega t \tag{3.44}$$

すなわち

$$-i\dot{z} = \omega\alpha_0\cos\omega t + ia\omega\sin\omega t \tag{3.45}$$

と定義すると，γ_t の運動方程式を以下のように書き換えることができる．

$$\dot{\gamma}_t = L_{\mathrm{cl}} + \frac{ia\hbar^2}{m\omega}\frac{\dot{z}}{z} \tag{3.46}$$

2 項目はすぐに積分できて

$$\frac{i\hbar}{2}\ln\left(\frac{i\alpha_0\sin\omega t + a\cos\omega t}{a}\right) \tag{3.47}$$

となる．調和振動子の場合

$$\int L_{\mathrm{cl}}dt = \frac{p_t x_t - p_0 x_0}{2} \tag{3.48}$$

となる．この式が成り立つことは，両辺を t で微分し，式 (3.37) と (3.38) を用いると簡単に確めることができる．最終的に

$$\gamma_t = \frac{p_t x_t - p_0 x_0}{2} + \frac{i\hbar}{2}\ln\left(\frac{i\alpha_0\sin\omega t + a\cos\omega t}{a}\right) \tag{3.49}$$

を得る．コヒーレント状態の場合，$\alpha_0 = a$ なので，γ_t は

$$\gamma_t^{\mathrm{coherent}} = \frac{p_t x_t - p_0 x_0}{2} - \frac{\hbar\omega t}{2} \tag{3.50}$$

と簡潔な式になる．

3.4　停留位相近似再考

式 (3.7) で行った，k 表示から x 表示への変換の際に現れた，ガウス積分の停留位相近似による評価について再考し，この章を終わりにする．前の章では，停留位相近似を自由粒子の群速度を求める際に用いた．ここでは，式 (3.7) のガウス積分の厳密解と比較することで，停留位相近似で求めた解の精度を確める．これから我々が見るように，停留位相近似の結果は正確ではないし，実際ある時刻（たとえば，自由粒子の場合は $t=0$ のとき）に特異点をつくる．

式 (3.7) は，運動量の中心 $\hbar k_0$ を含むように書き換えられる．

$$\Psi(x,t) = \frac{N}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_0}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(k-k_0)^2/4\alpha_0} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} e^{ikx} dk \tag{3.51}$$

変数を $k' \equiv k - k_0$ に変換すると，この積分は以下のように書き換えられる．

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &= N'\int_{-\infty}^{\infty} e^{-k'^2/4\alpha_0} e^{-i\frac{\hbar(k'+k_0)^2}{2m}t} e^{i(k'+k_0)x} dk' \\ &= N'\int_{-\infty}^{\infty} e^{-k'^2\left(\frac{1}{4\alpha_0}+\frac{i\hbar t}{2m}\right)} e^{ik'\left(x-\frac{\hbar k_0}{m}t\right)} e^{ik_0\left(x-\frac{\hbar k_0}{2m}t\right)} dk' \\ &= N'\left(\frac{4\pi\alpha_0}{1+2i\hbar\alpha_0 t/m}\right)^{1/2} e^{-\alpha_0\left(x-\frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2 \frac{1-2i\hbar\alpha_0 t/m}{1+4\hbar^2\alpha_0^2 t^2/m^2}} e^{ik_0\left(x-\frac{\hbar k_0}{2m}t\right)}\end{aligned} \tag{3.52}$$

ここで，$N' \equiv \frac{N}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_0}}$ とした．次に，式 (3.51) を停留位相近似で評価する．被積分関数の指数の虚部を位相 Φ

$$\Phi = kx - \frac{\hbar k^2 t}{2m} \tag{3.53}$$

とおく．前章と同様に，停留位相条件は

$$\left.\frac{d\Phi}{dk}\right|_{k_{\rm sp}} = \left.\left(x - \frac{\hbar k t}{m}t\right)\right|_{k_{\rm sp}} = 0 \tag{3.54}$$

または

$$k_{\rm sp} = \frac{mx}{\hbar t} \tag{3.55}$$

となる．このことから

$$\Phi_{\rm sp} = \Phi(k_{\rm sp}) = \frac{mx^2}{2\hbar t} \tag{3.56}$$

が得られる．また

$$\Phi'' = \frac{d^2\Phi}{dk^2} = -\frac{\hbar t}{m} \tag{3.57}$$

から，最終的な積分の停留位相近似による評価は

$$\begin{aligned}\Psi(x,t) &\approx N'\left(\frac{2\pi i}{\Phi''(k_{\mathrm{sp}})}\right)^{1/2} e^{-(k_{\mathrm{sp}}-k_0)^2/4\alpha_0} e^{-i\Phi(k_{\mathrm{sp}})} \\ &= N'\left(\frac{2\pi}{i\hbar t/m}\right)^{1/2} e^{-\left(x-\frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2/(4\hbar^2\alpha_0 t^2/m^2)} e^{i\frac{m}{2\hbar t}\left(\left[x-\frac{\hbar k_0}{2m}t\right]+\frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2} \end{aligned} \tag{3.58}$$

$$= N'\left(\frac{2\pi}{i\hbar t/m}\right)^{1/2} e^{-\left(x-\frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2 \frac{1-2i\hbar\alpha_0 t/m}{4\hbar^2\alpha_0 t^2/m^2}} e^{ik_0\left(x-\frac{\hbar k_0 t}{m}\right)} \tag{3.59}$$

のようになる．式 (3.59) と式 (3.52) を比べると，停留位相近似による評価と厳密解との違いは，指数関数の前の項と指数関数内でガウス関数の幅を決めるパラメーターにともに現れる分母に 1 という定数があるかどうかである．長時間のダイナミクスでは，t や t^2 の影響が大きいので，この定数の違いはさほど重要でない．しかし，短時間の場合，この違いは重大で，実際 $t=0$ のときには停留位相近似は破綻する．これは停留位相近似に特有の現象である．空間のある場所で振幅が発散する特別な時間があり，その時間はすべての古典軌道が集合する時間に対応している．調和振動子の場合，その時間は 1 周期に 2 回あり，自由粒子の場合は，時刻 $t=0$ となる 1 点だけである．

さらに，停留位相近似について考察を深める．一般的な停留位相の方法は，位相部分を積分変数に関して 2 次の項まで展開するため，指数が 2 次の関数になることに注目する．ガウス積分の場合，停留位相近似が厳密解を与えないことは少し意外かもしれない．少し考えると，停留位相条件の評価に，指数の 2 次部分の実部が含まれていないからだと気づく．停留位相の方法を，指数部分の実部も停留点の決定に加え，少なくともガウス積分を正確に評価するように改良できないだろうかと思うかもしれない．もしこれを実行すると，停留位相点は実軸から離れ，複素平面内へと移動する．この，一般化された停留位相の方法は鞍部点法として知られ，実際よく機能する．鞍部点法は，ガウス積分の厳密な結果を与える．それは実際，鞍部点法を近接ガウス近似の代わりに用い，通常のガウス積分の公式を使ってその積分を評価してみればわかる．

こうした例は，x–p 空間のダイナミクスと対比させながら鞍部点法の精度を保ち，

また停留位相近似の精度も保ちつつ，ガウス波束ダイナミクスに基づく半古典的な方法の持つ潜在的な強みを考える際に考慮すべき視点を与える．特に，鞍部点法は時間領域での共役点の問題を避けることができる．この点に関しては，後に半古典法を扱う第 10 章でもう一度議論する．

問題

練習 3.11　2 つのガウス関数の積は，中心をそれらのガウス関数の間に持つ第 3 のガウス関数になることを示せ．

練習 3.12　式 (3.28) の形をした 2 つの複素ガウス関数の積の積分形を求めよ．この式は x' と p' に関して対称となっていることに注意せよ．

本文中では，本章の中心となる多くの式の導出の概略のみを示した．練習 3.13〜3.18 では，詳細を補足する．

練習 3.13　$\Psi(x,0) = Ne^{-\alpha_0 x^2}$ とする．フーリエ積分の公式を使って，$\Psi(x,t)$ を求めよ．また $\Psi(x,t)$ は，$\Psi(x,t) = Ne^{-\alpha_t x^2 + i\gamma_t/\hbar}$ の形に表すことができることを示せ．

練習 3.14　前問に対するもう 1 つの方法は，$\Psi(x,t) = Ne^{-\alpha_t x^2 + i\gamma_t/\hbar}$ を仮定することである．この式を時間依存 Schrödinger 方程式に代入し，x の次数ごとに項を比較することで α_t と γ_t を決定せよ．また，ここで導いた式が，前問で得られた答えと等しくなることを確めよ．

練習 3.15　より一般的な関数形 $\Psi(x,t) = Ne^{-\alpha_t(x-x_t)^2 + \frac{i}{\hbar}p_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}\gamma_t}$ を考える．ここで，x_t と p_t は実数を仮定する．この式を時間依存 Schrödinger 方程式に代入し，α_t と x_t と p_t と γ_t を決定せよ．

練習 3.16　上の練習 3.15 に関して，$\overline{x(t)}$，$\overline{\Delta x^2(t)}$，$\overline{p(t)}$，$\overline{\Delta p^2(t)}$ を求めよ．また，不確定性関係

$$\Delta x(t)\Delta p(t) \geq \frac{\hbar}{2} \tag{3.60}$$

を満たすことを示せ．

練習 3.17　ガウス波束として以下の関数形，$\Psi(x,t) = N\exp\left(-\alpha_t(x-x_t)^2 + \frac{i}{\hbar}p_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}\gamma_t\right)$ を仮定し，線形ポテンシャル $V(x) = -kx$ に対する時間依存 Schrödinger 方程式に代入し，α_t，x_t，p_t，γ_t を決定せよ．

練習 3.18　ガウス波束として以下の関数形，$\Psi(x,t) = N\exp\left(-\alpha_t(x-x_t)^2 + \frac{i}{\hbar}p_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}\gamma_t\right)$ を仮定し，調和振動子ポテンシャル $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ に対する時間依存 Schrödinger 方程式に代入し，α_t，x_t，p_t，γ_t を決定せよ．[ヒント：簡単のために $\frac{1}{2}m\omega^2x^2 = \frac{1}{2}m\omega^2[(x-x_t)+x_t]^2$ とせよ．α_t と γ_t に関する微分方程式を解

く際には変数 $\alpha_t = \frac{c\dot{z}}{z}$（ここで c は定数で調和方程式 $\ddot{z} = -\omega^2 z$ を満たす）を導入すると便利である．］$\alpha_0 = \frac{m\omega}{2\hbar}$ のとき，何が起こるか．この場合，波束は時にコヒーレント状態（混乱するがよく用いられる）と呼ばれる．

練習 3.19　前問で得られた調和振動子に対する解を $\omega \to i\omega$ と置き換えることで，放物線ポテンシャル $V(x) = -\frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ に応用せよ．$\Psi(x,0) = Ne^{-\alpha_0 x^2}$ とし，時間の関数として波束の変化の様子を図示せよ．

練習 3.20　強制調和振動子 $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - F(t)x$ について考える．

(a) この問題に対して，$\Psi(x,t) = N\exp\left(-\alpha(x-x_t)^2 + \frac{i}{\hbar}p_t(x-x_t) + \frac{i}{\hbar}\gamma_t\right)$ の波束を解に持つことを示せ．また，時間依存 Schrödinger 方程式に代入し，x_t，p_t，α_t，γ_t の満たす方程式を求めよ．

(b) x_t と p_t に関する方程式を解く便利な方法は，複素量 $z(t) = p_t + im\omega x_t$ を定義することである．ここで，$z(t) = e^{i\omega t}\int_{t_0}^{t} F(t')e^{-i\omega(t'-t_0)}dt' + e^{i\omega(t-t_0)}z(t_0)$ に注目し，$z(t)$ を時間に対して微分し，得られた $\dot{z}(t)$ に関する方程式は x_t と p_t に対する Hamilton 方程式と矛盾しないことを示せ．

(c) 以下のそれぞれの場合に関して，$z(t)$ を求めよ．

(i) $F(t) = A\sin(\omega t)$

(ii) $F(t) = A$

(iii) $F(t) = At$

また，それぞれの場合に関して，複素平面上に $z(t)$ を図示せよ．

(d) 一般に，$t(dF/dt) \ll F$ のとき，$z(t) = iF(t)/\omega$（$x_0 = p_0 = 0$ とする）となることを示せ．［ヒント：部分積分せよ．］これは，ハミルトニアンの変化が十分ゆっくりと考えられるとき，初期の固有状態がいつまでも固有状態であり続けるという断熱変化の極限となっている．

文献

一般

1. E. Schrödinger, Der stetige Übergang von der Mikro- zur Macromechanik, Naturwissenschaften 14, 664 (1926). English translation in *Collected Papers on Wave Mechanics* by E. Schrödinger (Blackie and Son, London, 1928).
2. D. ter Haar, *Problems in Quantum Mechanics* (Infosearch, London, 1960), problems 3.10-3.15.
3. E. J. Heller, Time-dependent approach to semiclassical dynamics, J. Chem. Phys. 62, 1544 (1975); E. J. Heller, Classical *S*-matrix limit of wavepacket dynamics, J. Chem. Phys. 65, 4979 (1976).
4. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, vol.I

(Wiley, New York, 1977).

第 II 部

形式理論と近似法

第8章　線形代数と量子力学

この章では，量子力学の数学的構造について簡潔にまとめる．出発点は，量子力学において物理的に許されるすべての波動関数が2乗規格化可能でなければならない要請である．すべての2乗規格化可能な関数の集合は，線形ベクトル空間の数学的性質を持つことが示される．いかなる2つの要素をいかなる有限の係数で足し合わせても，和はまたその空間の要素となる．この数学的構造によって，量子波動関数と通常の3次元ユークリッド空間の(実)ベクトルとの間の類似性を活用できることになる．ユークリッド空間で直感的に明らかな線形独立性，部分空間，内積，直交性，規格化，完全性などの概念は，波動関数にも対応するものがある．波動関数では，線形ベクトル空間の次元（“Hilbert 空間”）は無限であり，座標空間における各位置(もしくは他の基底)は，すべて直交した方向を表している．したがって量子力学における内積は，座標空間のすべての点における2つの波動関数の積の和(積分)である．

次に演算子の概念が導入される．演算子は，有限線形ベクトル空間内のベクトルを他のベクトルに移す行列と同じように，Hilbert 空間内で1つの波動関数を他の波動関数に写像する．演算子の3つの主要な種類，エルミート演算子，ユニタリー演算子，射影演算子が解説される．次に波動関数と演算子のどちらにも，異なる基底の概念（基底変換）が展開される．離散基底から出発し，基底系によって微分演算子が行列表現される様子を示す．同様に，波動関数を離散基底の成分で表現することについても，ユークリッド空間で類似の概念に訴えることによって，容易に理解することができる．最後に，我々は連続表現へと向かう．位置と運動量の両方の表示での波動関数に着目し，離散基底を使った表現での構造と対比する．

8.1　線形ベクトル空間

量子力学における波動関数の 2 乗積分は，粒子を空間内のどこかに見つけ出す確率密度である．したがって，物理的に許容される波動関数は，2 乗規格化可能でなければならない(手短に L^2 と書く)．

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx < +\infty$$

すべての 2 乗規格化可能な波動関数の集合は，線形ベクトル空間（LVS）の性質を持つ． この単純に聞こえる言明は，実に深淵であり，量子力学で重要な多くの結論をもたらす．したがってこの節は，線形ベクトル空間の性質を復習することから始めよう．

線形ベクトル空間（LVS）は，もし $u, v \in S$ ならばいかなる線形結合 $\alpha u + \beta v$ も要素となるベクトル $u, v, \cdots \in S$ の集合である．

実線形ベクトル空間では，α と β は実数でなければならない．複素線形ベクトル空間では，α と β は複素数であってもよい．いくつかの例をあげると

(1) 実数の集合
(2) 複素数の集合
(3) 3 次元ユークリッド空間のベクトルの集合
(4) L^2 量子状態の集合

となる．

L^2 波動関数の集合が LVS を構成する証明には，ψ_1 と ψ_2 が 2 乗可積分なら $\alpha\psi_1 + \beta\psi_2$ もそうであることを示す必要がある．証明は容易である．

$$|\alpha\psi_1 + \beta\psi_2|^2 = (\alpha^*\psi_1^* + \beta^*\psi_2^*)(\alpha\psi_1 + \beta\psi_2) \tag{8.1}$$

$$= |\alpha|^2|\psi_1|^2 + |\beta|^2|\psi_2|^2 + \alpha^*\beta\psi_1^*\psi_2 + \alpha\beta^*\psi_1\psi_2^* \tag{8.2}$$

$$\leq |\alpha|^2|\psi_1|^2 + |\beta|^2|\psi_2|^2 + 2|\alpha||\beta||\psi_1||\psi_2| \tag{8.3}$$

$$\leq |\alpha|^2|\psi_1|^2 + |\beta|^2|\psi_2|^2 + |\alpha||\beta|\left(|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2\right) \tag{8.4}$$

最後の不等式は

$$(|\psi_1| - |\psi_2|)^2 \geq 0$$

によるもので，これは次を意味する．

$$|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \geq 2|\psi_1||\psi_2|$$

“2 乗規格化可能な波動関数の空間” の次元は無限である．これを Hilbert 空間と呼ぶ．

線形多様体は，それ自体が LVS となる LVS の部分集合である．

線形多様体は，特殊な種類の部分空間である．いくつか例をあげると

(1) 0（空集合）
(2) S（もともとの LVS）
(3) ベクトル αu の集合，ここで α は任意の複素数

線形多様体は，本質的に複素 LVS をその内部と外部に分割する．完全な LVS に属するいかなるベクトルも，$v = v_{\mathrm{M}} + v_{\perp}$ に分割される．v_{M} は線形多様体中の成分であり，$v_{\perp}$ はその外側の部分である．

線形ベクトル空間の重要な特徴は，空間内で内積を定義できることである．内積はベクトルの長さと，2 つのベクトルの線形従属性を示す量である．2 つのベクトル u, v の内積は (u, v) と書かれ，次の 3 つの性質によって定義される．

(1) $(u, v) = (v, u)^*$
(2) $(u, u) \geq 0$
(3) $(u, av_1 + bv_2) = a(u, v_1) + b(u, v_2)$

表 8.1 では，内積の性質が，実ベクトルと波動関数のそれぞれ場合について，どう現れるか対比している．

練習 8.1 $(au_1 + bu_2, v) = a^*(u_1, v) + b^*(u_2, v)$ を示せ．

練習 8.2 波動関数については，上の等式が次の形になることを示せ．

$$(a\phi_1 + b\phi_2, \psi) = (\psi, a\phi_1 + b\phi_2)^*$$

$$= [a(\psi, \phi_1) + b(\psi, \phi_2)]^* = a^*(\phi_1, \psi) + b^*(\phi_2, \psi)$$

表 8.1　実ベクトルと波動関数における内積の性質の比較

性質	実ベクトル	波動関数
(1) $(u, v) = (v, u)^*$	$u \cdot v = v \cdot u$	$\int \phi^*(x)\psi(x)dx = \left\{\int \psi^*(x)\phi(x)dx\right\}^*$
(2) $(u, u) \geq 0$	$\|u\| = (u, u)^{1/2}$	$\int \psi^*(x)\psi(x)dx = \int \|\psi(x)\|^2 dx \geq 0$
(3) $(u, av_1 + bv_2)$	$u \cdot (av_1 + bv_2)$	$\int \phi^*(x)\{\alpha\psi_1(x) + \beta\psi_2(x)\}dx$
	$= au \cdot v_1 + bu \cdot v_2$	$= \alpha \int \phi^*(x)\psi_1(x)\,dx + \beta \int \phi^*(x)\psi_2(x)\,dx$

内積がユークリッド空間内の 2 つの**ベクトル**の重なり合いを示す量であり，Hilbert 空間内の 2 つの**波動関数**の重なり合いを示す量であることに注意しよう．

規格化もしくは “ノルム” は，ベクトルの長さを表す量であり，$\|u\| = (u, u)^{1/2}$ と定義される．波動関数については，この定義は以下のようになる．

$$\|\psi\| = \left\{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx\right\}^{1/2}$$

ベクトル v は，$\|v\| = 1$ の場合に “規格化されている” と呼ばれる．2 つのベクトル u と v は，$(u, v) = 0$ のとき “直交している” と呼ばれる．

波動関数では，これは $\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\psi(x)dx = 0$ である．これは 3 次元空間で直交するベクトルの考えを一般化したものである．ベクトルの集合は，それが互いに直交しており，規格化されていれば，“正規直交” と呼ばれる．

内積の定義から，本質的に幾何学的な性質の，いくつかの不等式が成り立つ．

(1) シュワルツの不等式　$|(u, v)| \leq \|u\|\,\|v\|$
(2) 三角不等式　$\|u + v\| \leq \|u\| + \|v\|$

これらの性質を波動関数に適用した場合は，次の形となる．

(1) $\left|\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\,\psi(x)\,dx\right| \leq \left\{\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 dx\right\}^{1/2} \left\{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx\right\}^{1/2}$

(2) $\left\{\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x) + \psi(x)|^2 dx\right\}^{1/2} \geq \left\{\int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x)|^2 dx\right\}^{1/2} + \left\{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx\right\}^{1/2}$

練習 8.3　シュワルツの不等式と三角不等式の幾何学的意味を，3 次元空間で説明

せよ．幾何学と三角法での何の定理を，これらが示しているか．

練習 8.4　シュワルツの不等式を導出せよ．

解答　$(u-\alpha v, u-\alpha v)$ を考察しよう．この量はベクトルのノルムの 2 乗だから，いかなる α に対しても 0 よりも大きくなければならない．導出のカギは，$\alpha = \frac{(v,u)}{(v,v)}$ となる特定の α を考えることである．内積を展開し，α の定義を代入すると，以下の式を得る．

$$\begin{aligned} &(u,u) - \alpha(u,v) - \alpha^*(v,u) + (\alpha v, \alpha v) \\ &= \|u\|^2 - \frac{(v,u)(u,v)}{\|v\|^2} - \frac{|(u,v)|^2}{\|v\|^2} + \frac{|(u,v)|^2}{\|v\|^4}\|v\|^2 \geq 0 \end{aligned} \tag{8.5}$$

第 2 項と第 4 項は打ち消し合う．残りの項を再構成すると

$$|(u,v)|^2 \leq \|u\|^2 \|v\|^2 \tag{8.6}$$

もしくは

$$|(u,v)| \leq \|u\|\,\|v\| \tag{8.7}$$

を得る．

練習 8.5　ハイゼンベルクの不確定性関係が，シュワルツの不等式に従うことを示せ．

解答　次の量を考える．

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x}[\psi^*(x)\psi(x)]dx \tag{8.8}$$

部分積分を行うと，次式を得る．

$$x|\psi(x)|^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx \tag{8.9}$$

規格化された ψ では，第 2 項は -1 である．もし ψ が 2 乗可積分であるならば，$|\psi(x)|^2$ が $x \to \pm\infty$ になるとき $1/x$ よりも速く 0 になることから，第 1 項は消える．したがって

$$\begin{aligned} 1 &= \left|\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x}[\psi^*\psi]dx\right| = \left|\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\psi\, dx + \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*\, x\, \frac{\partial \psi}{\partial x}\, dx\right| \\ &\leq \left|\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\, x\, \psi\, dx\right| + \left|\int_{-\infty}^{\infty} (x\psi)^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx\right| \end{aligned} \tag{8.10}$$

$$= \left| \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}, x\psi \right) \right| + \left| \left(x\psi, \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right| \tag{8.11}$$

$$\leq 2 \left\| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right\| \|x\psi\| \tag{8.12}$$

ノルムの表式を陽に書き出すと

$$1 \leq 2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\hat{p}^2}{\hbar^2} \psi \, dx \right]^{1/2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{x}^2 \psi \, dx \right]^{1/2} \tag{8.13}$$

これは $\Delta p \, \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$ を意味している．

練習 8.6　三角不等式を導出せよ．

解答

$$0 \leq (u+v, u+v) = \|u+v\|^2 \tag{8.14}$$

$$= (u,u) + (v,u) + (u,v) + (v,v) \tag{8.15}$$

$$= \|u\|^2 + \|v\|^2 + 2|(u,v)| \tag{8.16}$$

$$\leq \|u\|^2 + \|v\|^2 + 2\|u\| \, \|v\| \tag{8.17}$$

$$\leq (\|u\| + \|v\|)^2 \tag{8.18}$$

ここでシュワルツの不等式を利用した．両辺の平方根をとると

$$\|u\| + \|v\| \geq \|u+v\| \tag{8.19}$$

これは求める結果である．

8.2　演算子：波動関数から他の波動関数への写像

演算子は線形ベクトル空間内部で，ベクトルを他のベクトルへと移す．すなわち $Av = v'$，$\|v'\| \leq \infty$ である．一般に v' は v と同じ方向(すなわち比例)を向いてはいない．しかし Av が v に比例する特別な場合があり，このとき v は A の固有ベクトルと呼ばれる．固有ベクトルについては，以下で詳しく議論する．

線形代数は，線形演算子の研究である．線形演算子は次の関係式で定義される．

$$A(av_1 + bv_2) = aAv_1 + bAv_2$$

練習 8.7 $Av = (v, v)v$ となる演算子 A を考察せよ．A は線形演算子だろうか．

演算子の積は，右から左に演算されることで定義される．すなわち $BA\psi(x) = B(A\psi(x))$ である．演算子のべき乗は，単純に基本となる演算子を繰り返し作用させたものである．すなわち $A^n = AA\cdots A$ である．もっと一般的に，演算子の関数はテイラー展開によって定義され，つまり基本となる演算子のべき乗の和による．

練習 8.8 A と B が線形演算子であれば，BA も線形演算子であることを示せ．

練習 8.9 A が線形演算子であれば，e^A も線形演算子であることを示せ．

量子力学では，演算子は L^2 波動関数から他の L^2 波動関数への写像である．以下は量子力学で日常的に用いられる演算子の例である．

(1) 定数倍　$A\,\psi(x) = x\,\psi(x)$．ここで x は数字
(2) 微分　$A\psi(x) = \frac{d}{dx}\psi(x)$
(3) 並進　$A\psi(x) = e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \psi(x+a)$
(4) スケーリングもしくは伸長　$A\psi(x) = e^{ax\frac{d}{dx}}\psi(x) = \psi(e^a x)$
(5) 時間発展　$A\psi(x) = e^{-iHt/\hbar}\psi(x) = \psi(x,t)$
(6) 射影

$$\text{(a)} \qquad A\psi(x) = h(x)\psi(x)\begin{cases} h(x) = 0 & x < 0 \\ h(x) = 1 & x \geq 0 \end{cases} \tag{8.20}$$

$$\text{(b)} \qquad A\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(x) + \psi(-x)]$$

練習 8.10 上の演算子がすべて，あらゆる L^2 関数を別の L^2 関数に移すことを示せ．

練習 8.11 上の演算子がすべて線形であることを示せ．

練習 8.12 それぞれの演算子が波動関数に起こす作用を図示せよ．

“並進” もしくは “シフト” 演算子 $e^{a\frac{d}{dx}}$ は，波動関数を量 $-a$ だけ形を変えずにずらすことからそう呼ばれている．すなわち $e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x) = \psi(x+a)$ である．この関

係は演算子のテイラー展開を利用するよい例となっている．

$$A\psi(x)=e^{a\frac{d}{dx}}\psi(x)=\left(1+a\frac{d}{dx}+\frac{1}{2!}a^2\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{3!}a^3\frac{d^3}{dx^3}+\cdots\right)\psi(x)$$

右辺は $\psi(x+a)$ を $x=0$ でテイラー展開した式でもあるから，2 つの表式は等しい．

“スケーリング” もしくは “伸長” 演算子は，波動関数を収縮させる．この証明は，指数関数に現れる演算子で操作するもう 1 つの方法についてのよい例となっている．次を定義しよう．

$$f(a,x)=e^{ax\frac{d}{dx}}\psi(x)$$

方程式の両辺を a について微分すると，f に関する微分方程式を得る．

$$\frac{\partial f}{\partial a}=x\frac{\partial f}{\partial x}\qquad f(0,x)=\psi(x)$$

解が次になることは読者が容易に確められるだろう．

$$f=\psi(e^a x)$$

ノルムを保存する別種のスケーリング演算子は

$$A\psi(x)=e^{a\left(x\frac{d}{dx}+\frac{d}{dx}x\right)}\psi(x)=e^a\psi(e^{2a}x)$$

証明は読者に委ねよう．

“時間発展” 演算子 $e^{-iHt/\hbar}$ は，それが $\psi(x,t=0)$ から $\psi(x,t)$ への発展を生成することから名付けられている．この証明に，時間依存 Schrödinger 方程式 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$ を考えよう．変数分離し，両辺を積分すると，次式を得る．

$$\int_{\psi(0)}^{\psi(t)}\frac{d\psi}{\psi}=\int_0^t\frac{1}{i\hbar}H\,dt'\Longrightarrow\ln\frac{\psi(t)}{\psi(0)}=\frac{-i}{\hbar}Ht$$

これは次を意味する．

$$\psi(x,t)=e^{-iHt/\hbar}\psi(x,0)$$

このように $e^{-iHt/\hbar}$ は，$\psi(x,t=0)$ を $\psi(x,t)$ に移す．$\|\psi(t)\|=\|\psi(0)\|$（確率の保存）のため，時間発展演算子はノルム保存演算子でもある．

練習 8.13 並進演算子と時間発展演算子が $\psi(x)$ のノルムを保存することを示せ．第 2 種の遅延演算子がノルムを保存するのに対し，第 1 種はそうでないことを示せ．

射影演算子は特に重要なので，以下に個別の節を設ける．そこで見るように，射影演算子 P は，性質 $P^2 = P$ という特徴の定義で決められる．

練習 8.14 上にあげた 2 つの射影演算子が関係 $A^2\psi = A\psi$ を満たすことを示せ．

線形代数の多くは，式 $Av = \lambda v$ の解を扱う．これは固有値方程式(eigenvalue equation)として知られる．ベクトル v は固有ベクトル(eigenvector)として知られ，λ は固有値(eigenvalue)として知られる．単語 “eigen” は，ドイツ語で “自身” を意味する．A が任意のベクトル v に作用するとき，v は新しいベクトル v' に射影される．ほとんどの大多数の場合には，新しいベクトルは以前のベクトルに比例していない．特別な場合においてのみ新しいベクトルは古いベクトルに比例し，こうした特殊なベクトルとその比例定数を求めることが，線形代数の主な目的の 1 つである．

練習 8.15 先の練習 8.10 に列挙された演算子のそれぞれについて，固有関数と固有値を見出せ．

演算子 A は固有値の分布を持ち，それは有限もしくは無限，離散的もしくは連続的になりうる．同じ固有値をもつ 2 つ以上の固有ベクトルがある場合，そのスペクトルは “縮退” していると呼ばれる．縮退した固有値を指定しただけでは，固有ベクトルを決定するのに不十分である．ある特定の縮退固有値に関連付けられる LVS の部分は，線形多様体であり，しばしば縮退多様体と呼ばれる．

練習 8.16 縮退多様体の固有ベクトルの線形結合は，また固有ベクトルとなっていることを示せ．

練習 8.17 $f(A)$ が A の任意の線形関数のとき，もし v が A の固有関数ならば，v は $f(A)$ の固有関数であること，つまり $Av = \lambda v$ ならば $f(A)v = f(\lambda)v$ を示せ．この結果を使って，$H\psi_n = E_n\psi_n$ なら $e^{-iHt/\hbar}\psi_n = e^{-iE_nt/\hbar}\psi_n$ を示せ．

8.2.1　随伴演算子

与えられた演算子 A に対して，その随伴演算子 $A^\dagger$ は，次で定義される．

$$(u, Av) = (A^\dagger u, v)$$

波動関数に関して，この関係は次式となる．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)(A\psi(x))dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(A^\dagger \phi(x)\right)^* \psi(x)\,dx$$

随伴はしばしばエルミート共役と呼ばれる．与えられた演算子 A に対して，$A^\dagger$ を見出すには，内積の表式から始めて，それを素直に再配置して ψ に作用するすべての演算子を取り除き，すべての演算子を ϕ に移す．例を示そう．

(1) 演算子 $A\psi(x) = x\psi(x)$ を考える．これは簡単な例であるが，もっと複雑な場合の手続きの雛形として，それぞれのステップを注意深く書き出すこととする．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\,(A\psi(x))\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\,(x\,\psi(x))\,dx$$

$$= \int (x\,\phi^*(x))\,\psi(x)\,dx \tag{8.21}$$

（ψ に作用する演算子を，ϕ^* に作用する演算子で置き換える）

$$= \int (x^*\phi(x))^*\,\psi(x)\,dx \tag{8.22}$$

（$*$ を，演算子を含むカッコの外側に移す）

$$= \int (x\,\phi(x))^*\psi(x)\,dx \tag{8.23}$$

（演算子の単純化．x は実数だから x^* は x で置き換えられる）

$$= \int \left(A^\dagger\phi(x)\right)^*\,\psi(x)\,dx \tag{8.24}$$

（カッコ内に現れたものを,定義より $A^\dagger\phi$ と判別する）

したがって $A^\dagger\,\phi(x) = x\,\phi(x)$ である．

(2) もう少し複雑な場合である $A\psi(x) = i\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$ について，同じステップをたどろう．

$$
\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\,(A\psi(x))\,dx \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\left(i\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\right)dx &(8.25)\\
&= \phi^*(x)\,(i\psi(x))\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty}\left(i\frac{\partial}{\partial x}\phi^*(x)\right)\psi(x)\,dx &(8.26)\\
&= -\int_{-\infty}^{\infty}\left((i)^*\frac{\partial}{\partial x}\phi(x)\right)^*\psi(x)\,dx &(8.27)\\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\left(i\frac{\partial}{\partial x}\phi(x)\right)^*\psi(x)\,dx &(8.28)\\
&= \int_{-\infty}^{\infty}\left(A^\dagger\phi(x)\right)^*\psi(x)\,dx &(8.29)
\end{aligned}
$$

式 (8.26) では，部分積分を行った．これは演算子を ψ から ϕ に移すのに重要な技巧である．境界項が消えることに注意せよ．ψ と ϕ のどちらもが 2 乗可積分であるためには，どちらの極限でも 0 になる必要がある．したがって $A^\dagger\phi(x) = i\frac{\partial}{\partial x}\phi(x)$ である．

どちらの例でも $A^\dagger = A$ であり，x と $i\frac{\partial}{\partial x}$ のどちらの演算子もエルミート演算子（もしくは自己随伴演算子）と呼ばれる類に属する．

練習 8.18　先の練習 8.10 で列挙した演算子の随伴を見出せ．

練習 8.19　A の随伴演算子が $A^\dagger$，B の随伴演算子が $B^\dagger$ として，演算子 AB の随伴の表式を見出せ．

8.2.2　エルミート演算子

量子力学で重要な演算子の種類の 1 つは，エルミート演算子である．これらの演算子は，自己随伴 $A^\dagger = A$ である．これは (u, Au) の形をもつ内積が実数になる結果をもたらす．量子力学での測定には，この形の内積が対応し，またすべての物理観測量が実数であることから，量子力学での観測量はすべてエルミート演算子に結びつけられる．ここでエルミート演算子の主要な性質を説明しよう．

(1) エルミート行列の固有値は実数である．証明：基本的な固有値方程式は $Av = \lambda v$ と書かれる．さて

$$(v, Av) = (v, \lambda v) = \lambda(v, v)$$

であるが，しかし

$$(v, Av) = (A^{\dagger}v, v) = (Av, v) = (\lambda v, v) = \lambda^{*}(v, v)$$

ゆえに

$$\lambda = \lambda^{*}$$

(2) あるエルミート演算子が異なる 2 つの固有値を持つとする．これらの固有値に対応する固有関数は，直交している．証明：

$$\text{もし } Av_1 = \lambda_1 v_1, \qquad Av_2 = \lambda_2 v_2, \qquad \text{ここで} \lambda_1 \neq \lambda_2$$

ならば

$$(v_2, Av_1) = (v_2, \lambda_1 v_1) = \lambda_1(v_2, v_1)$$

となるが

$$\begin{aligned}(v_2, Av_1) &= (A^{\dagger}v_2, v_1) = (Av_2, v_1) = \lambda_2^{*}(v_2, v_1) \\ &= \lambda_2(v_2, v_1) \qquad \lambda_2 \text{ は実数でなければならない}\end{aligned}$$

これは

$$\lambda_1(v_2, v_1) = \lambda_2(v_2, v_1)$$

もしくは

$$(\lambda_1 - \lambda_2)(v_2, v_1) = 0$$

を意味している．仮定より $(\lambda_1 - \lambda_2) \neq 0$ だから，(v_2, v_1) は 0 になる．

練習 8.20　ハミルトニアン $H = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$ がエルミート演算子であることを示せ．

練習 8.21　先の練習 8.10 に列挙した演算子の，どれがエルミート演算子だろうか．

練習 8.22　もし A がエルミート演算子かつ B がエルミート演算子だとして，どのような条件下で AB がエルミート演算子になるだろうか．

練習 8.23　$Av_i = \lambda_i v_i$ において，$\phi = \sum_i a_i v_i$ としよう．次式を示せ．

$$\frac{(\phi, A\phi)}{(\phi, \phi)} = \sum_i p_i \lambda_i \tag{8.30}$$

ここで

$$p_i \equiv \frac{|a_i|^2}{\sum_i |a_i|^2} \tag{8.31}$$

量子論の中心的教義は，次の 3 つの主張である．

(1) すべての観測量にはエルミート演算子 A が結びつけられる．
(2) A に属する観測量の測定について，起こりうる結果は A の固有値 $\{\lambda_i\}$ のみである．
(3) 系が状態 $\phi = \sum_i a_i\, v_i$ にあれば，λ_i の値を得る確率は，式 (8.31) の p_i で与えられる．

かくして式 (8.30) の右辺は A を測定した平均値，もしくは期待値である．期待値を $\langle A \rangle$ と書くと，次を得る．

$$\frac{(\phi, A\phi)}{(\phi, \phi)} = \langle A \rangle \tag{8.32}$$

8.2.3　逆演算子

演算子 A の逆，A^{-1} は，空間中のあらゆる u と v に関する次式で定義される．

$$Au = v \Longrightarrow u = A^{-1}v$$

矢印の右側の両辺に A を乗ずると

$$Au = (AA^{-1})v$$

となり，矢印の左側の両辺に A^{-1} を乗ずると

$$(A^{-1}A)u = A^{-1}v$$

となる．これらの方程式を元の方程式と比べると，次が得られる．

$$AA^{-1} = A^{-1}A = \mathbf{1}$$

すべての演算子に逆演算子があるわけではない．演算子 A が 2 つの異なる初期ベクトルを同じ終ベクトルに移す状況を考えよう．

$$Au_1 = v \tag{8.33}$$

$$Au_2 = v \tag{8.34}$$

この場合には，$A^{-1}v$ が u_1 か u_2 か，決める方法がない．したがって逆が存在しないといえる．逆演算子が存在しない条件を表現する教育的方法は，式 (8.34) を式 (3.33) から引くことで得られる．

$$A(u_1 - u_2) = 0$$

かくして A は 0 でないいくつかのベクトルを消去する．

練習 8.24

(a) 調和振動子のすべての固有状態を，1 つ下の状態に射影する演算子を考える．

$$A\psi_n = \psi_{n-1} \tag{8.35}$$

さらに $A\phi_0 = 0$ の条件をつける．この演算子には逆があるだろうか．

(b) 今度は調和振動子のすべての固有状態を，1 つ上の状態に射影する演算子を考える．

$$A\psi_n = \psi_{n+1} \tag{8.36}$$

この演算子には逆があるだろうか．[ヒント：射影の領域と範囲を定義する必要がある．]

8.2.4　ユニタリー演算子

量子力学で重要なもう 1 つの演算子の類は，ユニタリー演算子である．ユニタリー演算子は，次の性質で定義される．

$$A^{-1} = A^{\dagger}$$

ここでユニタリー演算子に加わる重要な性質のいくつかを解説しよう．

(1) ユニタリー演算子はノルムを保存する．証明：

$$\begin{aligned}(Au, Au) &= (A^{\dagger}(Au), u) \\ &= \left(A^{-1}(Au), u\right) \\ &= \left((A^{-1}A)u, u\right) \\ &= (u, u)\end{aligned}$$

(2) ユニタリー演算子の固有値は絶対値 1 をもつ．証明：まず $Uv = \lambda u \Rightarrow U^{-1}v = \frac{1}{\lambda}v$ に注意する．したがって

$$(v, Uv) = (v, \lambda v) = \lambda(v, v) \tag{8.37}$$

となるが

$$(v, Uv) = (U^{\dagger}v, v) = (U^{-1}v, v) = \left(\frac{1}{\lambda}v, v\right) = \frac{1}{\lambda^*}(v, v) \tag{8.38}$$

したがって

$$\lambda = \frac{1}{\lambda^*} = |\lambda|^2 = 1 \Longrightarrow |\lambda| = 1 \tag{8.39}$$

(3) 異なる固有値をもつユニタリー演算子の固有ベクトルは直交している．証明：

$$(v_2, Uv_1) = \lambda(v_2, v_1)$$

しかし

$$\begin{aligned}(v_2, Uv_1) &= (U^{\dagger}v_2, v_1) = (U^{-1}v_2, v_1) \\ &= \left(\frac{1}{\lambda_2}v_2, v_1\right) = \frac{1}{\lambda_2^*}(v_2, v_1) = \lambda_2(v_2, v_1)\end{aligned}$$

したがって，仮定より $\lambda_2 - \lambda_1 \neq 0 \Longrightarrow (v_2, v_1) = 0$

エルミート演算子とユニタリー演算子には，興味深い関係がなりたつ．すなわち，A がエルミート演算子ならば，e^{iA} はユニタリー演算子である．証明：

$$
\begin{aligned}
(e^{iA})^{-1} = e^{-iA} &= \mathbf{1} + (-iA) + \frac{(-iA)^2}{2!} + \cdots \\
&= \mathbf{1} + (iA)^\dagger + \left[\frac{(iA)^\dagger}{2!}\right]^2 + \cdots = \left(\mathbf{1} + iA + \frac{(iA)^2}{2!} + \cdots\right)^\dagger \\
&= (e^{iA})^\dagger
\end{aligned}
$$

上で出てきた並進演算子と時間発展演算子は，ユニタリー演算子の例である．

(1) $A = e^{a\frac{\partial}{\partial x}} = e^{i\frac{a}{\hbar}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)} = e^{\frac{ia\hat{p}}{\hbar}}$ ($\hat{p}$ がエルミートであることを思いだせ)

(2) $A = e^{-iHt/\hbar}$ (ハミルトニアン H がエルミートであることを思いだせ)

練習 8.25　先の練習 8.10 に列挙した演算子のうち，どれがユニタリーだろうか．

練習 8.26　もし A がユニタリーで，B もユニタリーならば，AB がユニタリーになる条件は何だろうか．

練習 8.27　ユニタリーでもあるエルミート演算子は存在するだろうか．もしそうなら，演算子に許容される固有値は何だろうか．

8.2.5　射影演算子

射影演算子は，ベクトルを線形ベクトル空間の多様体へと射影する．3 次元空間でのこの例は，任意のベクトルから x 軸への射影である．

$$P(v_1, v_2, v_3) = (v_1, 0, 0)$$

もっと一般的に，射影演算子の作用を線形多様体の点から表現できる．P はベクトルの成分のうち，多様体の内側にないものを除去する．

$$
\begin{aligned}
\phi &= \phi_{\mathrm{M}} + \phi_{\perp} \\
P\phi &= \phi_{\mathrm{M}}
\end{aligned}
$$

この単純な表式から，射影演算子のカギとなる性質が導ける．

(1) $P^2 = P$．これは $P(P\phi_{\mathrm{M}}) = P\phi_{\mathrm{M}} = \phi_{\mathrm{M}}$ と $P(P\phi_{\perp}) = P(0) = 0 = P(\phi_{\perp})$ から成立する．この 2 つの式を足すと，$P(P\phi) = P\phi$ が得られる．

(2) P はエルミートである．証明：

$$(u, Pv) = (u_{\rm M} + u_{\perp}, P(v_{\rm M} + v_{\perp})) = (u_{\rm M} + u_{\perp}, v_{\rm M}) = (u_{\rm M}, v_{\rm M})$$
$$(Pu, v) = (P(u_{\rm M} + u_{\perp}), v_{\rm M} + v_{\perp}) = (u_{\rm M}, v_{\rm M} + v_{\perp}) = (u_{\rm M}, v_{\rm M})$$

しかし，随伴の定義から，$(u, Pv) = (P^{\dagger}u, v)$ なので，$P^{\dagger} = P$.

(3) P の固有値は 0 もしくは 1 である．証明：$Pv = \lambda v$ としよう．ならば

$$(v, Pv) = \lambda(v, v) = (Pv, Pv) = |\lambda|^2(v, v)$$

したがって

$$|\lambda|^2 = \lambda$$

この方程式を満たす数は，0 と 1 のみである．以前に射影演算子を定義するのに使った式は，固有値 1 もしくは 0 を持つ固有方程式の形に書けることに注意しよう．固有値がどちらになるかは，ϕ が，P によって射影される多様体の内側か外側かに依存する．

$$P\phi_{\rm M} = \phi_{\rm M} = 1\phi_{\rm M}$$
$$P\phi_{\perp} = 0 = 0\phi_{\perp}$$

練習 8.28　先の練習 8.10 で射影演算子として参照されていた 2 つの演算子が，確かに条件 $P^2 = P$ を満たすことを確めよ．

(a) $A\psi(x) = h(x)\psi(x)$，ここで $h(x)$ はヘヴィサイド関数

$$h(x) = 1 \qquad x \geq 0 \text{ の場合}$$
$$h(x) = 0 \qquad x < 0 \text{ の場合}$$

したがって

$$\begin{aligned} A^2\psi(x) &= A(A\psi(x)) = A(h(x)\,\psi(x)) \\ &= h(x)(h(x)\,\psi(x)) \\ &= h(x)\,\psi(x) \end{aligned}$$

したがって

$$h(x)h(x) = h(x)$$

(b) $A\psi(x) = \frac{1}{2}[\psi(x) + \psi(-x)] \equiv \psi_s(x)$．この演算子は，$\psi(x)$ を $x = 0$ に関して対称化する効果がある．したがって添え字をつけ ψ_s とした．

$$A^2\psi(x) = A(A\psi(x)) = A\left(\frac{1}{2}[\psi(x) + \psi(-x)]\right) \tag{8.40}$$

$$= \frac{1}{2}\left[\left\{\frac{1}{2}[\psi(x) + \psi(-x)]\right\} + \left\{\frac{1}{2}[\psi(-x) + \psi(x)]\right\}\right] \tag{8.41}$$

$$= \frac{1}{2}[\psi(x) + \psi(-x)] = \psi_s(x) = A\psi(x) \tag{8.42}$$

再び，$A^2 = A$ となり，A が射影演算子であることを示している．

練習 8.29　ユニタリーでもある射影演算子は存在するだろうか．

練習 8.30　もし P_1 が射影演算子で，P_2 も射影演算子とすると，P_1P_2 が射影演算子となる条件は何だろうか．

8.2.6　演算子の交換子

一般に演算子は交換しない．

$$AB \neq BA$$

2 つの演算子 A と B の交換子は次式で定義される．

$$[A, B] = AB - BA$$

交換子自体も演算子である．多くの場合，その一般的な形は簡略化できる．たとえば，演算子 $\hat{p}$ と $\hat{x}$ の交換子 $[-i\hbar\frac{d}{dx}, x]$ を考える．この交換子を計算するには，次の手順で進む．

(1) 波動関数 $\psi(x)$ に交換子を作用させる．

$$\left[-i\hbar\frac{d}{dx}, x\right]\psi(x) = -i\hbar\frac{d}{dx}[x\,(\psi(x))] - x\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\psi(x)\right) \tag{8.43}$$

$$= -i\hbar\, x\,\frac{d}{dx}\psi(x) - i\hbar\frac{d}{dx}(\psi(x)) + i\hbar\, x\,\frac{d}{dx}\psi(x) \tag{8.44}$$

(2) 以下のような項を打ち消す．

$$\left[-i\hbar\frac{d}{dx}, x\right]\psi(x) = -i\hbar\,\psi(x) \tag{8.45}$$

(3) $\psi(x)$ を取り除く．

$$\left[-i\hbar\frac{d}{dx}, x\right] = -i\hbar \tag{8.46}$$

練習 8.31 交換子 $\left[e^{a\frac{d}{dx}}, x\right]$ を計算せよ．

練習 8.32 $[A,B] = -[B,A]$ を示せ．

練習 8.33

(a) $[AB,C] = A[B,C] + [A,C]B$ を示せ．

(b) $[A,BC] = B[A,C] + [A,B]C$ を示せ．

練習 8.34 ヤコビ関係式を示せ．

$$[A,BC] + [B,CA] + [C,AB] = 0 \tag{8.47}$$

練習 8.35 次の "共役-交換" の関係を確めよ．

$$e^A B e^{-A} = B + [A,B] + \frac{1}{2!}[A,[A,B]] + \frac{1}{3!}[A,[A,[A,B]]] + \cdots \tag{8.48}$$

左辺をテイラー展開し，右辺の各項と対応させせよ．

交換子を含む有用な関係式に，Baker-Hausdorff の関係

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]} \tag{8.49}$$

があり，これは $[A,B]$ が A と B に可換であるとき成立する（練習 9.8 参照）．この関係を一般化したものは Zassenhaus の関係として知られており，相互作用描像（練習 9.25）の説明で現れる．9.3.1 節の Magnus 展開もこの関係の一般化と見ることができ，そこでは演算子の和ではなく積分が指数関数に現れる．

交換子はいくつかの方法で量子力学に現れる．まず 2 つの演算子が交換しなければ，それらに対応する観測量は同時に測定することができない．おそらく最も重要な例は $\hat{p}$ と $\hat{x}$ が交換しないことで，これはハイゼンベルクの不確定性関係 $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ をもたらす．逆に，もし $[A,B] = 0$ であれば，共通の固有関数の組を見出すことができる．これは可換観測量の完備なセットの概念となり，量子状態についてあいま

いさのないラベル付けを与える．

練習 8.36　ハイゼンベルクの不確定性原理が，x と p に関する交換関係から導出できることを示せ．

解答

$$\langle [x,p] \rangle = -i\hbar \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \, x \, \frac{\partial}{\partial x} \, \psi \, dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \, \frac{\partial}{\partial x} (x\psi) \, dx \right\} \tag{8.50}$$

$$= -i\hbar \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} x \, \psi^* \, \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx + \int_{-\infty}^{\infty} x \, \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \, \psi \, dx \right\} \tag{8.51}$$

$$= -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} x \, \frac{\partial}{\partial x} \, [\psi^*(x) \, \psi(x)] \, dx \tag{8.52}$$

シュワルツの不等式より次が成り立つ．

$$-\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \, [\psi^*(x) \, \psi(x)] \, dx \leq 2 \left\| \frac{\partial \psi}{\partial x} \right\| \, \| x\psi \| \tag{8.53}$$

(練習 8.5 参照)．したがって

$$\langle [x,p] \rangle = i\hbar \leq 2i \, \Delta p \, \Delta x \tag{8.54}$$

もしくは

$$\Delta p \, \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{8.55}$$

特に重要なのは，ハミルトニアン H と交換する演算子である．H と交換する演算子を見出すのは，H の固有関数と固有値を見出す問題に単純化されうる．もし $[A,H]=0$ なら，A の固有値と固有関数を簡単に見つけられ，それを H の固有値と固有関数を解くための "基底"（次章参照）として用いることができる．これは H の固有値と固有関数を探す問題を，A の異なる固有値それぞれに付随する個別の小さな問題へと分割する．よく知られている例は水素原子で，そこでは H，L^2，L_z，s が交換し，これら 4 つの演算子すべてに共通する固有関数を見つけられる．固有関数はそれぞれの指標 $\{n,l,m,s\}$ でラベル付けされ，これによって一意の指定が可能になる．化学において大いに重要な他の例は，何らかの対称性を持つ分子に対する点群操作の演算子である．これらの演算子はハミルトニアンと交換し，それらの

固有関数は対称射影演算子の利用を通じて，“容易に” 見出すことができる．対称演算子の固有関数を基底関数として利用すると，H の固有値と固有関数を見つける問題は，対称演算子の異なる固有値それぞれに付随するより小さな個別の問題へと分割される．

交換子は不変原理とも密接に結びついている．もし演算子が $\hat{p}$ と交換するなら，それは並進に関して不変である．それがハミルトニアン H と交換するなら，それは時間に不変である — つまり運動の定数である．逆に，もし演算子が H と交換しないのであれば，それは時間に対して不変にならない．実際，我々が第 5 章で見たように，密度演算子の運動方程式は $[H, \rho]$ に比例しており，したがって ρ が H と交換しないことが時間発展の原因である．さらに量子制御の場合(第 16 章)では，ハミルトニアン H_0 に支配された系が制御可能になるには，$[H_0, H_1] \neq 0$ となる制御ハミルトニアン H_1 の存在が必要である．もし $[H_0, H_1] = 0$ なら，H_1 は H_0 のもとで系が発展する以外のどこにも系を持ってはいけない．

8.3 離散基底：演算子-波動関数と行列-ベクトルの橋渡し

8.3.1 はじめに

LVS に広がる正規直交ベクトル $\{\phi_i\}$ を考えよう．

$$\begin{aligned} &\int \phi_i^*(x)\,\phi_j(x)\,dx = 1 \qquad i = j \text{ のとき} \\ &\int \phi_i^*(x)\,\phi_j(x)\,dx = 0 \qquad i \neq j \text{ のとき} \end{aligned} \tag{8.56}$$

まとめて次のように書ける．

$$\int \phi_i^*(x)\,\phi_j(x)\,dx = \delta_{ij} \tag{8.57}$$

ここでクロネッカーのデルタ δ_{ij} を導入した．さて任意の波動関数 ψ を考えよう．ψ は完全系 $\{\phi_i\}$ で展開できる．

$$\psi(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i\,\phi_i(x)$$

どうやって a_j は見出せるのだろうか？(特定の係数に対して記号 j を使うことに注意．j は i の許される値の 1 つである)．カギは左側から ϕ_j^* を乗じて，x で積分す

ることにある．すなわち直交性によって ϕ_j に属さない ψ の成分は，これによって除去される．

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*\psi(x)dx &= \int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*(x)\left\{\sum_{i=0}^{\infty}a_i\,\phi_i(x)\right\}dx\\ &= \sum_{i=0}^{\infty}a_i\int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*(x)\,\phi_i(x)\,dx\\ &= \sum_{i=0}^{\infty}a_i\delta_{ij} = a_j\end{aligned}$$

同じ操作が $A\psi$ にも行えることに注意しよう．

$$A\psi(x) = \sum_{i=0}^{\infty}c_i\,\phi_i(x)$$

$$\begin{aligned}c_j = \int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*(x)(A\psi(x))dx &= \int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*(x)\left(A\left\{\int_{i=0}^{\infty}a_i\phi_i(x)\right\}\right)dx\\ &= \sum_{i=0}^{\infty}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*(x)(A\phi_i(x))dx\right\}a_i \qquad (8.58)\end{aligned}$$

式 (8.58) を行列方程式の形式で考えることは教育的である．

$$c_j = \sum_{i=0}^{\infty}A_{ji}a_i$$

ここで A_{ji} はカッコの中の表式であって

$$A_{ji} \equiv \int_{-\infty}^{\infty}\phi_j^*(x)(A\phi_i(x))dx$$

言い方を変えると，カッコの中の表式は，2 つの指標 i と j に依存しており，したがってこの 2 つの指標によって決まる積分値は，行が $\{\phi_j\}$ を走り，列が $\{\phi_i\}$ を走る行列の要素に，まとめこむことができる．それぞれの値は（複素）数である．

$$\begin{pmatrix}c_1\\c_2\\c_3\\\vdots\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}A_{11} & A_{12} & A_{13} & \dots\\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \dots\\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \dots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a_1\\a_2\\a_3\\\vdots\end{pmatrix}$$

$$
= \begin{pmatrix} A_{11}a_1 + A_{12}a_2 + A_{13}a_3 + \dots \\ A_{21}a_1 + A_{22}a_2 + A_{23}a_3 + \dots \\ A_{31}a_1 + A_{32}a_2 + A_{33}a_3 + \dots \\ \vdots \end{pmatrix}
$$

練習 8.37 時間依存 Schrödinger 方程式を行列形式で表せ．

解答 TDSE から始めて

$$
i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(x,t) = H\Psi(x,t) \tag{8.59}
$$

左から $\phi_j^*(x)$ を乗じて，x で積分する．

$$
\begin{aligned}
i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x) \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}(x,t) \right) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x) \{H\Psi(x,t)\} dx \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, \Psi(x,t)\, dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x) \{H\Psi(x,t)\} dx \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x) \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} a_i(t)\, \phi_i(x) \right\} dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x) \left\{ H \sum_{i=0}^{\infty} a_i(t)\, \phi_i(x) \right\} dx \\
i\hbar \frac{d}{dt} \sum_{i=0}^{\infty} a_i(t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, \phi_i(x)\, dx &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i(t) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x) (H\phi_i(x)) dx
\end{aligned}
$$

行列形式では，最後の等式は次のようにまとめられる．

$$
i\hbar \sum_{i=0}^{\infty} S_{ji}\, \dot{a}_i(t) = \sum_{i=0}^{\infty} H_{ji}\, a_i(t) \tag{8.60}
$$

ここで S は**重なり行列**と呼ばれ，その要素は $S_{ji} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, \phi_i(x)\, dx$ である．もし $\{\phi_i\}$ が正規直交系であれば，$S_{ji} = \delta_{ji}$ より，式 (8.60) は

$$
i\hbar \frac{da_j(t)}{dt} = \sum_{i=0}^{\infty} H_{ji}\, a_i(t) \tag{8.61}
$$

練習 8.38 時間非依存 Schrödinger 方程式を行列形式で表せ．

解答 TISE から始めて

$$
H\Psi_n = E_n \Psi_n \tag{8.62}
$$

左から $\phi_j^*(x)$ を乗じて，x で積分する．

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, H\, \Psi_n(x)\, dx = E_n \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, \Psi_n(x)\, dx \tag{8.63}$$

$\Psi_n = \sum_{i=0}^{\infty} a_{in}\, \phi_i(x)$ と展開すると

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_{in} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, H\, \phi_i(x)\, dx = E_n \sum_{i=0}^{\infty} a_{in} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_j^*(x)\, \phi_i(x)\, dx \tag{8.64}$$

もしくは

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_{in} H_{ji} = \sum_{i=0}^{\infty} E_n a_{in} S_{ji} \tag{8.65}$$

ここで S_{ji} は練習 8.37 で定義されている．もし $\{\phi_i\}$ が正規直交系なら，式 (8.65) は次に簡略化される．

$$\sum_{i=0}^{\infty} a_{in} H_{ji} = \sum_{i=0}^{\infty} E_n a_{in} \delta_{ij} = E_n a_{jn} \tag{8.66}$$

行列形式では，式 (8.65) は $(\mathbf{HU})_{jn} = (\mathbf{SUE})_{jn}$，もしくは

$$\mathbf{HU} = \mathbf{SUE} \tag{8.67}$$

ここで $\mathbf{E}$ は対角行列で，$U_{ij} = a_{ij}$ と定義している．式 (8.67) は通常，一般化固有値問題と呼ばれる．行列形式では，式 (8.66) は $(\mathbf{HU})_{jn} = (\mathbf{UE})_{jn}$，もしくは

$$\mathbf{HU} = \mathbf{UE} \tag{8.68}$$

となる．これは行列固有値問題の通常の形である．式 (8.68) の形式の行列固有値問題の解は，8.3.2 節で議論される．式 (8.67) の一般化固有値問題の解は，練習 8.79 と 8.80 で取り扱われる．

随伴行列とエルミート行列

随伴行列は，転置行列の複素共役で与えられる．証明：

$$(A^\dagger)_{ij} = \int \phi_i^*(x)(A^\dagger \phi_j(x))dx$$

$$
\begin{aligned}
&= \int (A^\dagger \phi_j(x)) \phi_i^*(x) dx \\
&= \left[\int (A^\dagger \phi_j(x))^* \phi_i(x) dx \right]^* \\
&= \left[\int \phi_j^*(x) (A \phi_i(x)) dx \right]^* \\
&= A_{ji}^*
\end{aligned}
$$

エルミート行列では $A^\dagger = A$ なので

$$A_{ij} = A_{ji}^*$$

かくして転置行列の複素共役は，行列それ自身と等しい．対角要素については

$$A_{ii} = A_{ii}^*$$

となり，これはエルミート行列の対角要素が実数でなければならないことを意味する．

練習 8.39 $\begin{pmatrix} 2 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$ がエルミート行列であることを確めよ．

逆行列とユニタリー行列

与えられた行列 A に対して，その逆 A^{-1} は次の関係で定義される．

$$AA^{-1} = A^{-1}A = \mathbf{1}$$

ここで $\mathbf{1}$ は単位行列であり

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

行列の逆を見出す一般的な手続きは，行列を対角形に変換し(下記参照)，対角要素を逆数にし，逆変換することである．量子力学では主にユニタリー行列の逆行列に関

心があり，その場合，逆行列は単に共役で与えられる．

$$U_{ij}^{-1} = U_{ij}^{\dagger} = U_{ji}^{*}$$

この関係から，次に示すユニタリー行列のさらなる性質が導かれる．

$$(U^{-1}U)_{ik} = \delta_{ik} = (U^{\dagger}U)_{ik} = \sum_j U_{ij}^{\dagger} U_{jk}$$

しかし $\sum_j U_{ij}^{\dagger} U_{jk} = \sum_j U_{ji}^{*} U_{jk}$ だから，これは行列 U の 2 つの列ベクトルの内積である．これが δ_{ik} に等しいのだから，ユニタリー行列の列ベクトルは正規直交ベクトルであると結論される．

練習 8.40　ユニタリー行列の行ベクトルに関しても，同じ結論が成り立つことを示せ．

練習 8.41　次の行列を考えよう．

$$\begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} & \sin\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \\ -\sin\frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} & \cos\frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix}$$

これがユニタリーであることを示せ（その随伴演算子を計算し，それが逆行列であることを示す）．そしてその行と列が正規直交ベクトルになっていることを示せ．

8.3.2　行列の対角化

行列の対角化とは，ある行列を対角形にするユニタリー変換を見出すことを指す．その対角要素は固有値となり，ユニタリー変換の行は固有ベクトルとなる．固有値は実数で，演算子に対応する物理観測量の可能な値を表す．観測時に系の状態は，観測された固有値に対応する固有ベクトルである．もし固有値のスペクトルが縮退している，つまり，固有値のどれかがスペクトルの中で一度より多く生じるなら，その観測は系がどの状態にあるかを特定するのに十分ではない．系の状態は，Hilbert 空間の縮退した多様体の内部で決定されており，これを特定するには，同じように縮退はしておらず，先の観測の演算子と可換な観測量を**同時**に測定しなければならない．8.3.1 節（練習 8.38）で，我々は TISE が行列固有値方程式へと再定式化できることを見たが，量子力学での行列対角化の主な役割はここに見られる．2×2 行

列を例として，固有値と固有ベクトルを計算する手法を復習することを始めよう．

2×2 行列より大きな行列(3×3 は確かにそう)では，計算機が必要となる．次の行列を考える．

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

固有値方程式は

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix}$$

この方程式を解くとは，すべての可能な λ と，それぞれの λ に対してベクトル (v_1, v_2) を見出すことである．これに伴う固有ベクトルは，全体に乗ぜられる定数を含んで決定される(ベクトル (v_1, v_2) を定数 c で乗じてみよ．方程式は変化しないことがわかるだろう)．便宜的に，固有ベクトルは規格化された形にされ，第 1 要素の位相を実数かつ正にとる．まず，左辺から右辺を引くと，次を得る．

$$\begin{pmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = 0$$

我々がベクトル $(v_1, v_2) \neq 0$ である場合にのみ関心があるため，この方程式が成立する方法は，新しいベクトルの階数が 2 よりも小さい場合，つまり，行(もしくは列)が線形従属しているときである．この条件は

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{8.69}$$

ここで

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

は行列式と呼ばれる．行列式を展開して，次を得る．

$$(2-\lambda)(2-\lambda) - 1 = \lambda^2 - 4\lambda + 3 = 0 \tag{8.70}$$

もしくは

$$\lambda_{1,2} = \frac{4 \pm \sqrt{16-12}}{2} = \frac{4 \pm 2}{2} = 3, 1$$

式 (8.70) は行列 A の "特性方程式" として知られる.

練習 8.42　λ の値を式 (8.69) に 1 つずつ逆に代入し，行と列のどちらもが線形従属であることを示せ.

練習 8.43　次の行列を考えよ

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

もし行もしくは列のどちらかが線形従属であれば，行列式が 0 になることを示せ.

練習 8.44　Cayley-Hamilton の定理は，すべての行列がそれ自身の特性方程式を満たすことをいう (練習 8.78 参照). これを行列 $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ について確めよ.

ここで固有値を 1 つずつ取り出し，対応する固有ベクトルを解く.

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix} \tag{8.71}$$

(v_1, v_2) を使うよりは，$(1, a)$ と書いた. これが行えるのを理解するには，式 (8.71) が実際には 2 つの方程式であるが，それらが線形従属していることに注意する (一般に $N \times N$ の行列は，$N-1$ 個の方程式のみが線形独立である). そのため，ベクトル要素のどれか 1 つは，他の要素がそれに比例して決められる限り，自由にとることができる. 究極的には，我々はベクトルを規格化するのであり，初期の $(1, a)$ の形は失われる. $(1, a)$ と選ぶことは途中の代数を単純化し，固有ベクトルの第 1 要素に対して，慣例的な位相の選択を与えることになる. 両辺のベクトルの成分を等しくすると，次を得る.

$$2 + a = 1 \Longrightarrow a = -1$$

$$1 + 2a = a \Longrightarrow a = -1$$

これら 2 つの方程式が線形従属であることは明らかである. $a = -1$ を代入すると，次を得る.

$$v_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

ここで右向き矢印は規格化を意味している．2 番目の固有値については

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix} = 3 \begin{pmatrix} 1 \\ a \end{pmatrix}$$

を得，これは次を意味する．

$$2 + a = 3 \Longrightarrow a = 1$$

$$1 + 2a = 3a \Longrightarrow a = 1$$

$a = 1$ を代入すると

$$v_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

を得る．

練習 8.45　2 つの固有ベクトルのそれぞれが，固有ベクトル方程式を正しい固有値で満たすことを確めよ．

練習 8.46　2 つの規格化された固有ベクトルを 2×2 行列の行として配置し，これがユニタリー行列(以下 U)であることを示せ．

練習 8.47　2×2 行列について $AU = U\Lambda$ であるが，$AU \neq \Lambda U$ を明示せよ．

練習 8.48　2×2 行列について，$U^{-1}AU = \Lambda$ を明示せよ．

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}}_{\text{ユニタリー}} \underbrace{\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}}_{\text{エルミート}} \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}}_{\text{ユニタリー}} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}}_{\text{対角形}}$$

この練習問題は，Λ の対角構造について，微妙に異なった視点を与える．行列 A が U のそれぞれの行に作用すれば，その行の固有値倍が返される．その行と U^{-1} の列との内積をとると，直交性によって非対角要素が消えることが保証され，また，規格化によって内積の対角要素が固有値の 1 倍に等しくなることが保証される．

練習 8.49　行列のトレースは対角要素の和と定義される．A のトレースが，元の

形と対角化された形で同じであることを確めよ.

練習 8.50　A の行列式が元の形と対角形で等しいことを示せ.

一般に，行列のトレースはユニタリー変換によって不変である．証明：

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(U^\dagger AU) &= \sum_{ijk}(U^\dagger)_{ij}(A)_{jk}(U)_{ki} \\
&= \sum_{ijk}(U)^*_{ji}(U^{-1})_{ki}A_{jk} \\
&= \sum_{jk}\delta_{jk}A_{jk} \\
&= \sum_{j}A_{jj} \\
&= \mathrm{Tr}(A)
\end{aligned}
$$

行列の積のトレースは，積の順序に不変である．証明：

$$
\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(AB) &= \sum_i (AB)_{ii} = \sum_{ij} A_{ij}B_{ji} \\
&= \sum_{ij} B_{ji}A_{ij} = \sum_j (BA)_{jj} = \mathrm{Tr}(BA)
\end{aligned}
$$

練習 8.51　次を示せ.

$$
\mathrm{Tr}(ABC) = \mathrm{Tr}(CAB) = \mathrm{Tr}(BCA)
$$

この結果を使って，上に示したよりも簡単に $\mathrm{Tr}(U^\dagger AU) = \mathrm{Tr}(A)$ を得よ.

すべてのユニタリー変換は，基底変換と考えることができ，すべての基底の変換はまたユニタリー変換と見なせる．ユニタリー行列 U_{ij} の要素は，(u'_i, u_j) によって与えられ，ここで $\{u\}$ は古い基底，$\{u'\}$ は新しい基底である．もし N 次元のベクトル空間について，2 つの正規直交基底(つまりそれぞれ N 個のベクトルからなる，長さ N の正規直交列ベクトルの組 2 つ)があれば，$N \times N$ 行列を，この基底ベクトルの $N \times N$ 個の内積の組合せから構築することができる．この $N \times N$ 行列はユニタリーである．行列を対角化する基底への変換は，この特別な場合であって，古い基底は $(1,0,0,\cdots),(0,1,0,\cdots),\cdots$ であり，新しい基底は固有ベクトルである.

練習 8.52 再び，行列 $A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ を考えよう．本文で導出した固有ベクトル $(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}), (\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{-1}{\sqrt{2}})$ を使って，ベクトル $(1,0), (0,1)$ とのすべての内積の組合せをつくり，それが A を対角化するユニタリー行列であることを確めよ．

練習 8.53 行列の積の行列式は，行列式の積である．またユニタリー行列の行列式は 1 である．これらの性質を使って，ユニタリー変換によって行列式が変化しないことを示せ．

練習 8.54 調和振動子の固有状態を基底として，演算子 $e^{-\beta H}$ を表し，調和振動子について $\mathrm{Tr}(e^{-\beta H})$ を評価せよ．

8.3.3 射影行列

上で射影演算子を定義したのと同様のやり方で，P がエルミート，かつ

$$P^2 = P \tag{8.72}$$

とする条件で射影行列を定義することができる．

練習 8.55

$$\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad と \qquad \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \tag{8.73}$$

が射影行列であることを示せ．

射影演算子と同じように，射影行列も部分空間に入らないベクトルを消去し，射影する部分空間に属するベクトルについては影響を与えない．

$$v \equiv v_{\mathrm{M}} + v_{\perp} \tag{8.74}$$

$$Pv_{\mathrm{M}} = v_{\mathrm{M}} \tag{8.75}$$

$$Pv_{\perp} = 0 \tag{8.76}$$

練習 8.56　上の問題の射影行列のそれぞれについて，ベクトル v_{M} と $v_{\perp}$ を見出せ．

ベクトルから，それ自身との**外積**をとることによって，射影演算子をつくることができる．

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} (v_1, v_2)^* = \begin{pmatrix} v_1 v_1^* & v_1 v_2^* \\ v_2 v_1^* & v_2 v_2^* \end{pmatrix}$$

こうした射影演算子は，外積をつくるのに使ったベクトルが張る 1 次元空間に射影を行い，このベクトルに直交するいかなるベクトルも消去する．

練習 8.57　先の 8.3.2 節で次の行列を例として，行列の固有値と固有ベクトルの見つけ方を解説した．

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \tag{8.77}$$

(a) 行列 A の 2 つの固有ベクトル

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad と \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{-\sqrt{2}} \end{pmatrix} \tag{8.78}$$

を使って射影演算子をつくれ．

(b) 行列 A が，その射影行列の線形結合で表現できることを示せ．

$$A = \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 \tag{8.79}$$

ここで λ_i は i 番目の固有値であり，P_i は i 番目の固有ベクトルの外積からつくられた射影演算子である．$P_1 + P_2 = \mathbf{1}$ と $P_1 P_2 = P_2 P_1 = 0$ を示せ．

練習 8.58　この章で行列 A を対角化するとき，次の方程式を得た．

$$\begin{pmatrix} 2-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = 0 \tag{8.80}$$

ここで $\lambda = 3$ もしくは 1 である．選択した λ に対して，式 (8.80) にある行列が，もう一方の λ の値に関係する固有ベクトルに対応する射影行列に比例していることを

示し，そして比例定数を求めよ．

解答 まず $\lambda = \lambda_1 = 3$ の場合を考えよう．$P_1 + P_2 = \mathbf{1}$ だから，式 (8.80) の行列部分は $A - \lambda_1(P_1 + P_2)$ と書ける．先の問題より $A = \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2$ だから，さらに $A - \lambda_1(P_1 + P_2) = (\lambda_2 - \lambda_1)P_2$ となる．同様に，$A - \lambda_2(P_1 + P_2) = (\lambda_1 - \lambda_2)P_1$．

8.3.4 行列の交換子

2 つの行列 A と B の交換子は，次で定義される．

$$[A, B] = AB - BA \tag{8.81}$$

たとえば，もし

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{かつ} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \tag{8.82}$$

ならば

$$[A, B] = AB - BA = 2\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

練習 8.59 Pauli 行列は

$$\sigma_X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_Y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{8.83}$$

と定義される．Pauli 行列のそれぞれの組について交換子を計算し，その結果がもう 1 つの Pauli 行列に比例することを示せ．

もし行列の組が交換するなら，その組の行列すべてについて共通の固有ベクトルを見出すことができる．

練習 8.60 次の行列を考える．

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{8.84}$$

これらの行列が交換することを示し，共通の固有ベクトルの組を見出せ．

練習 8.61　調和振動子の固有状態を基底系として，演算子 $\hat{x}$ と $\hat{p}$ の行列要素を計算せよ．

8.3.5　演算子の行列表現：ディラック表示

ここでディラック表示と呼ばれる行列操作の手短な記法を導入しよう．この記法は基底変換を表現するのに特に便利である．包括関係と呼ばれる非常に強力な結果は，基底の完全性を表したもので，ディラック表示では自然と現れる．次の章では，連続基底系というより抽象的な概念が導入され，そこではディラック表示の真価が明らかとなる．すなわち離散的もしくは連続的であるいかなる表現間の変換も統一的に書き下すスキームとなる．ディラック表示の定義は次のように行われる．

$$A_{ji} = \int \phi_j^*(x)(A\phi_i(x))dx = \langle \phi_j | A | \phi_i \rangle$$

$\langle \phi_j |$ はブラ，$| \phi_i \rangle$ はケットと呼ばれ，2 つ合わせて演算子 A を囲む (ブラケットという)．$A = \mathbf{1}$ とおくと

$$\int \phi_j^*(x)\, \psi_i(x)\, dx = \langle \phi_j | \psi_i \rangle$$

となる．ここで慣例に従って，2 つの垂直線はまとめられた．こうしてディラック表示での 2 つのベクトルのスカラー積は，実際には我々の以前の記法 (u, v) と似ていることになる．次に注意しよう．

$$A_{ji} = \int \phi_j^*(x)(A\phi_i(x))dx = \langle \phi_j | A | \phi_i \rangle = \langle \phi_j | A\phi_i \rangle$$

いいかえると，式 $\int \phi_j^*(x)(A\phi_i(x))dx$ は，演算子 A の行列要素と見なせるし，また ϕ と $A\psi$ の内積とも見なせる．こう見なすことの意味は，ディラック表示で中央に置かれる演算子はケットに移すことができ，そうして新しいケットがつくられ，ブラとの内積がとられるということである．

$$(v, Au) = (A^\dagger v, u) = (u, A^\dagger v)^*$$

のために，次が得られる．

$$\langle\phi|A|\psi\rangle = \langle\phi|A\psi\rangle = \langle A^\dagger\phi|\psi\rangle = \langle\psi|A^\dagger\phi\rangle^* = \langle\psi|A^\dagger|\phi\rangle^*$$

ここでディラック表示のいくつかの例をあげよう．

(1) 時間依存 Schrödinger 方程式，$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi$ の行列形 (練習 8.37 参照) に戻る．

$$i\hbar\frac{d}{dt}a_j(t) = \sum_{i=0}^{\infty} H_{ji}a_i(t)$$

ディラック表示では，これは次の形になる．

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle\phi_j|\psi\rangle = \langle\phi_j|H\psi\rangle = \sum_i\langle\phi_j|H\{|\phi_i\rangle\langle\phi_i|\}\psi\rangle$$

練習 8.62 これを確認せよ．

方程式の，ディラック表示での 2 つの形を比較すると，次の恒等式となる．

$$\sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \mathbf{1}$$

この後の方程式は，“包括” 関係と呼ばれ，基底系 $\{\phi_i\}$ の完全性の主張であり，また基底変換に対するスカラー積の不変性でもある．ディラック表示による大きな簡略化の特徴の 1 つは，完全性をもつ基底に対しては，この形で恒等演算子 $\mathbf{1}$ を望む場所どこにでも挿入することができる点にある．

非直交基底については，包括関係は次の形となる．

$$\sum_{ij} |\phi_i\rangle(S^{-1})_{ij}\langle\phi_j| = \mathbf{1} \qquad (8.85)$$

ここで $\mathbf{S}$ は重なり行列で，その要素は $S_{ij} \equiv \langle\phi_i|\phi_j\rangle$ である (問題 8.81 参照)．

(2) 2 番目の例として，行列対角化の方程式をディラック表示で再調査しよう．一般の行列式

$$U^{-1}AU = A'$$

を得たことを思い出すと，これはディラック表示で次のようになる．

$$\langle i|U^{-1}AU|j\rangle = \langle i|A'|j\rangle$$

ここで $|i\rangle, |j\rangle$ は $|\phi_i\rangle, |\phi_j\rangle$ などである．$\{i, j\}$ を古い基底とすると，演算子 U と U^{-1} の意味は，それが演算子を古い基底で対角形となる新しい演算子に変換するということである．もう 1 つ別の解釈は

$$\langle i|U^{-1}AU|j\rangle = \langle i'|A|j'\rangle$$

と書いて得られる．ここで $|j'\rangle = |Uj\rangle$，$|i'\rangle = |Ui\rangle$ とした．この視点からは，ユニタリー演算子は元の基底ベクトルを，A が対角形になる基底へ回転させる．包括関係を 2 度挿入すると，次を得る．

$$\sum_{kl}\langle i|U^{-1}|l\rangle\langle l|A|k\rangle\langle k|U|j\rangle = \sum_{kl}\langle i'|l\rangle\langle l|A|k\rangle\langle k|j'\rangle \tag{8.86}$$

これは次の等式などになる．

$$\langle k|U|j\rangle = \langle k|j'\rangle$$

この式は，元の表現での行列 U（左辺）が，元の基底 $\{l, k\}$ と A を対角化する基底 $\{i', j'\}$ との内積（右辺）をつくることによって構成できることを示している．

(3) 3 番目の例として，ディラック表示を用いて $\mathrm{Tr}(A)$ が基底変換に対し不変であることを示そう．

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(A) &= \sum_i \langle\psi_i|A|\psi_i\rangle \\
&= \sum_{ijk}\langle\psi_i|\phi_j\rangle\langle\phi_j|A|\phi_k\rangle\langle\phi_k|\psi_i\rangle \\
&= \sum_{ijk}\langle\phi_k\{|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\}\phi_j\rangle\langle\phi_j|A|\phi_k\rangle \\
&= \sum_{jk}\langle\phi_k|\phi_j\rangle\langle\phi_j|A|\phi_k\rangle \\
&= \sum_k\langle\phi_k|A|\phi_k\rangle
\end{aligned}$$

要素 $\langle\phi_k|\psi_i\rangle$（と $\langle\psi_i|\phi_j\rangle$）は，ユニタリー行列を定義し，その要素は新しい基

底関数のそれぞれを，古い基底関数のそれぞれに射影したものである．これはユークリッド幾何の Hilbert 空間では，軸変換(もしくは単位ベクトルの変更)が対応する．上の方程式を行列形に書き直すと

$$\mathrm{Tr}(A) = \sum_i A^{\psi}_{ii} = \sum_i (U^{\dagger} A^{\phi} U)_{ii} = \sum_k A^{\phi}_{kk} \tag{8.87}$$

を得，ここで記法 A^{ψ} と A^{ϕ} を，2 つの異なる基底での演算子 A の表現を表すのに用いた．

練習 8.63 ディラック表示を用いて，$\mathrm{Tr}(AB) = \mathrm{Tr}(BA)$ を示せ．

8.4 連続基底系

量子力学の歴史における 1 つの大きな一里塚は，Dirac によって発展させられた Schrödinger の波動力学と，Heisenberg の行列力学の，統一された記号的取扱いである．Dirac の洞察は本質的に，演算子の表現に行列を用いる量子力学定式化は，離散基底系で用いるのと同様，連続基底 x や p に対しても用いられるということであった．我々はこれを通常の波動関数記法を使って示すことから始め，それがディラック表示を用いるといかに単純になるか，そして使えるかを示そう．

8.4.1 運動量表示

表 8.2 は，どんな基底も満たす重要な性質 4 つを調べている．第 1 列は，その性質を言葉で表している．第 2 列は離散基底でこの性質を示す，いまや親しんだ方程式を示す．第 3 列は，これら 4 つの等式を運動量表示に適用した場合を示したもので，そのうち最初の 3 つについては，すでに本書の最初の部分で取り扱った．ここで重要なのは，もし我々が基底関数 $\{\phi_i(x)\}$ を $\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ として，その展開係数 $\{a_i\}$ を $\tilde{\psi}(p)$ とするなら，運動量表示で波動関数を表現するこれら親しんだ方程式は，基底関数展開のすべてのパターンに従うということである．これらの表現では，離散的(しかし無限個)な指標 i が，連続変数 p に置き換えられていることに注意しよう．これがカギとなる．

最後の関係は $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{\psi}(p)|^2 dp$ と書き直すことができパーセバル

表 8.2　離散基底表示と比較した，運動量表示での基礎的な関係

	離散基底表示	運動量表示
基底展開	$\psi(x)=\sum_{i=0}^{\infty}a_i\phi_i(x)$	$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{\psi}(p)e^{ipx/\hbar}dp$
正規直交性	$\int_{-\infty}^{\infty}\phi_i^*(x)\phi_j(x)dx=\delta_{ij}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i(p'-p)x/\hbar}dx=\delta(p-p')$
展開係数	$a_i=\int_{-\infty}^{\infty}\phi_i^*(x)\psi(x)dx$	$\tilde{\psi}(p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)e^{-ipx/\hbar}dx$
完全性	$\langle\psi\|\psi\rangle=1=\sum_i \|a_i\|^2$	$\langle\psi\|\psi\rangle=1=\int_{-\infty}^{\infty}dp\|\tilde{\psi}(p)\|^2$

の関係と呼ばれる．証明：

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty}dp|\tilde{\psi}(p)|^2\\
&=\int_{-\infty}^{\infty}dp\left\{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x')\,e^{-ipx'/\hbar}dx'\right\}^*\\
&\quad\times\left\{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)\,e^{-ipx/\hbar}dx\right\} &(8.88)\\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x')\,\psi(x)\left\{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{ip(x'-x)/\hbar}}{2\pi\hbar}dp\right\}dx\,dx' &(8.89)\\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x')\,\psi(x)\{\delta(x'-x)\}dx\,dx' &(8.90)\\
&=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x)\,\psi(x)\,dx=\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(x)|^2dx &(8.91)
\end{aligned}$$

パーセバルの関係は，練習 6.9 と 6.15 に既出である．ここで得られたパーセバルの関係の対称的な形が，前方および後方フーリエ変換の対称な定義のためであることに注意しよう（表 8.2 参照）．

8.4.2　座標表示

表 8.3 では，任意の基底に関する同じ 4 つの性質を調査する．最初の列は，この性質の等式を離散基底で再び表したもので，それに対し，第 2 列ではディラックのデルタ関数の性質から簡単に成り立つ 4 つの等式を示した．最後の列の等式の重要性は，新しい物理にあるのではない．むしろ，基底関数系 $\{\phi_i(x)\}$ を $\delta(x-x')$ として，展開係数 $\{a_i\}$ を $\psi(x')$ としても，一貫した代数となることを明らかにした点にある．もう一度，離散的指標 i が，これらの表式では連続変数 x' に置き換えられていることに注意しよう．

練習 8.64 表の 2 番目の内容を，デルタ関数の 2 つの極限式のどちらかを使って証明せよ．

$$\text{(a)}\quad \delta(x) = \lim_{h\to 0} f(x) \qquad f(x) = 1/h \qquad (-h/2 < x < h/2) \tag{8.92}$$

$$f(x) = 0 \qquad (x < -h/2, x > h/2) \tag{8.93}$$

$$\text{(b)}\quad \delta(x) = \lim_{h\to 0} f(x) \qquad f(x) = \sqrt{h/\pi}\, e^{-hx^2} \tag{8.94}$$

表 8.3 座標表示と離散基底表示での基本的関係式

離散基底表示	座標表示
$\psi(x) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i \phi_i(x)$	$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x')\delta(x-x')dx'$
$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x)\phi_j(x)dx = \delta_{ij}$	$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x')\delta(x-x'')dx = \delta(x'-x'')$
$a_i = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x)\psi(x)dx$	$\psi(x') = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)\delta(x-x')dx$
$\langle\psi\vert\psi\rangle = 1 = \sum_i \vert a_i\vert^2$	$\langle\psi\vert\psi\rangle = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x')\psi(x')dx'$

教育的な目的のため，表 8.3 の 3 番目と 4 番目の内容をここで証明しよう．これらの関係式は，ある 1 つの視点からはささいなことであるが，この表現が他のものに本質的に同等であることを強調したい．そのために，この関係式を不器用ではあるが，他の表現での導出と類似の方法，つまり基底と成分を陽に書く方法で導出する．

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)\,\delta(x-x')\,dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x'')\,\delta(x-x'')\,dx''\right\} \delta(x-x')\,dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x'')\,\delta(x'-x'')\,dx'' \\ &= \psi(x')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\,\psi(x)\,dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x'')\,\delta(x-x'')\,dx''\right\} \\ &\qquad \times \left\{\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x')\,\delta(x-x')\,dx'\right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x'')\,\psi(x') \\ &\qquad \times \left\{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x')\,\delta(x-x'')\,dx\right\} dx'dx''\end{aligned}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x'') \, \psi(x') \{\delta(x' - x'')\} dx' dx''$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x') \, \psi(x') \, dx'$$

8.4.3　ディラック表示と連続基底

前節の結果をまとめると，$\psi(x)$ に関するもう 1 つの記法の表をつくることができる．連続基底の概念を用いると，これら 3 つの表式がどれも $\psi(x)$ を異なる基底で展開したものであることがわかった．基底関数とそれぞれの基底ベクトルに沿った成分は表 8.4 に表してある．

表 8.4　離散基底表示，運動量表示，座標表示の比較

	離散基底表示	運動量表示	座標表示
$\psi(x)$ の展開	$\sum_i^\infty a_i \phi_i(x)$	$\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p) \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} dp$	$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x_0) \delta(x - x_0) dx_0$
基底関数	$\phi_i(x)$	$\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$	$\delta(x - x_0)$
基底の成分	a_i	$\tilde{\psi}(p)$	$\psi(x_0)$

もう 1 段階抽象化を進めよう．基礎をなす $\psi(x)$ は抽象ベクトル $|\psi\rangle$ であって関数 $\psi(x)$ 自体，1 つの表現にすぎない．これをもっと明確にするため，内積 $\langle\phi|\psi\rangle$ に関する次の 3 つの表式を考えよう．これら 3 つはめいめい表 8.5 の表現に対応している．

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} b_i^* a_i = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\psi(x) \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\phi}^*(p) \, \tilde{\psi}(p) \, dp$$

ここで b_i は ϕ の ϕ_i に関する展開係数である．これら 3 つの数式は，次の対応づけを行うと類推される形に持ちこむことができる．

$$\delta(x - x_0) \Longrightarrow \langle x_0|$$

$$\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \Longrightarrow \langle p|$$

これらの対応によって，抽象ベクトル $|\psi\rangle$ との内積をとってよい．

$$\langle x_0|\psi\rangle = \int \psi(x) \, \delta(x - x_0) \, dx = \psi(x_0)$$

$$\langle p|\psi\rangle = \int \psi(x)\frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}dx = \tilde{\psi}(p)$$

x_0 の添え字 0 が，x 表示での公理的な内積の定義から開始した取扱いの道具なのは明らかで，x_0 はこの変数を x から区別するために使った．現実に x_0 は見かけの変数であって，ここでその添え字を落とすことができる．最終結果は非常に重要な次の 2 つの等式である．

$$\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$$
$$\langle p|\psi\rangle = \tilde{\psi}(p)$$

表 8.5 は，内積に対する 3 つの表式と，ディラック表示での対応構造を示している．

表 8.5 異なる表現での内積の表式

$\langle\phi\|\psi\rangle$ の表式	ディラック表示での等価な表式
$\sum_{i=1}^{\infty} b_i^* a_i$	$\sum_{i=1}^{\infty}\langle\phi\|\phi_i\rangle\langle\phi_i\|\psi\rangle$
$\int_{-\infty}^{\infty}\phi^*(x)\psi(x)dx$	$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\phi\|x\rangle\langle x\|\psi\rangle dx$
$\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{\phi}^*(p)\tilde{\psi}(p)dp$	$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\phi\|p\rangle\langle p\|\psi\rangle dp$

ここで 3 つの表現を反映した，恒等演算子に関する 3 つの表式に注意しよう．

$$\sum_{i=1}^{\infty}|\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \mathbf{1}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}|x\rangle\langle x|dx = \mathbf{1}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}|p\rangle\langle p|dp = \mathbf{1}$$

最初の等式は以前見たもので，離散基底での包括関係である．続く 2 つの式は，連続変数 x と p での包括関係である．離散的な包括の場合と同様に，これら $\mathbf{1}$ に関する表現をどこでも好きな場所に挿入することができる．

表 8.6 のいくつかの特別な場合について，x の包括を例示しよう．比較のため同じ関係を従来の形でも書く．ディラック表示によって，これらの関係式の導出が簡単になり，その基礎となる $\mathbf{1}$ の表現が明らかになる．カギとなる関係式をまとめておくと

表 8.6　特に重要な x についての包括関係

位置空間記法	ディラック表示での等価な表式
$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x')\delta(x-x'')dx=\delta(x'-x'')$	$\int_{-\infty}^{\infty}\langle x''\|x\rangle\langle x\|x'\rangle dx=\langle x''\|x'\rangle$
$\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{e^{ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)\left(\frac{e^{ip''x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\right)^{*}dx=\delta(p'-p'')$	$\int_{-\infty}^{\infty}\langle p''\|x\rangle\langle x\|p'\rangle dx=\langle p''\|p'\rangle$
$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-x')\frac{e^{ip'x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}dx=\frac{e^{ip'x'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}$	$\int_{-\infty}^{\infty}\langle x'\|x\rangle\langle x\|p'\rangle dx=\langle x'\|p'\rangle$

$$\langle x'|x\rangle=\delta(x-x'),\qquad \langle p'|p\rangle=\delta(p-p'),\qquad \langle x|p\rangle=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ipx/\hbar} \tag{8.95}$$

となる．1 つの例として，離散基底から x 表示への変換で，行列のトレースが不変であることを示そう．

$$\begin{aligned}
\mathrm{Tr}(A)&=\sum_i\langle\phi_i|A|\phi_i\rangle\\
&=\sum_i\int dx\int dx'\langle\phi_i|x\rangle\langle x|A|x'\rangle\langle x'|\phi_i\rangle\\
&=\sum_i\int dx\int dx'\langle x'|\phi_i\rangle\langle\phi_i|x\rangle\langle x|A|x'\rangle\\
&=\int dx\int dx'\langle x'|x\rangle\langle x|A|x'\rangle\\
&=\int dx\int dx'\delta(x-x')\langle x|A|x'\rangle\\
&=\int dx\langle x|A|x\rangle
\end{aligned}$$

他の 2 つの重要な関係式は，演算子 $\hat{x}$ と $\hat{p}$ のケット $|x\rangle$ と $|p\rangle$ に対する作用を含む．

$$\hat{x}|x\rangle=x|x\rangle,\qquad \hat{p}|p\rangle=p|p\rangle \tag{8.96}$$

練習 8.65　これらの関係式を $|x\rangle$ と $|p\rangle$ の定義を使って証明せよ．

練習 8.66　表 8.4 の $\psi(x)$ の 3 つの展開式をディラック表示で書き直し，これらがディラック表示で **1** の挿入に関しどのように異なっているか示せ．

(a) $\psi(x)=\sum_i a_i\,\phi_i(x)$

(b) $\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{\psi}(p)\,e^{ipx/\hbar}\,dp$

(c) $\psi(x)=\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x_0)\,\delta(x-x_0)\,dx_0$

練習 8.67　次の 3 つの表式を，ディラック表示を用いて，先の練習の基底関数で

の係数に書き直せ.

(a) $a_i = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^*(x)\psi(x)dx$

(b) $\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)e^{-ipx/\hbar}dx$

(c) $\psi(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)\delta(x-x_0)dx$

練習 8.68 ディラック表示を用いパーセバルの関係 $\int_{-\infty}^{\infty} dp|\tilde{\psi}(p)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx|\psi(x)|^2$ を示せ.

練習 8.69 調和振動子の基底からなる正規直交系の要素 ϕ_i と ϕ_j による表式 $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ を考える. x の状態に関する完全系を挿入し, 直交関係を図的に解釈せよ.

練習 8.70 表式 $\langle x'|x\rangle = \delta(x-x')$ を考え, 調和振動子の固有状態の完全系を挿入せよ. 直交関係の結果を図的に解釈せよ.

この時点で, 量子力学における最も重要だが, ささいな 2 つの関係を証明しておこう. 初期の段階から, 我々は暗に $\langle x|\hat{H}|\psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + V(x)\psi(x)$ としてきた. これは, いまから証明する 2 つの等式 $\langle x|V(\hat{x})|\psi\rangle = V(x)\psi(x)$ と, $\langle x|\hat{p}|\psi\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$ から成立する.

$$\begin{aligned}
\langle x|V(\hat{x})|\psi\rangle &= \langle\psi|V(\hat{x})|x\rangle^* \\
&= \langle\psi|V(x)|x\rangle^* \qquad (Av = \lambda v \text{ なら } f(A)v = f(\lambda)v, \text{ を思いだせ}) \\
&= (\langle\psi|x\rangle V(x))^* \\
&= V(x)\psi(x)
\end{aligned}$$

2 つ目の関係式については

$$\begin{aligned}
\langle x|\hat{p}|\psi\rangle &= \int \langle x|p\rangle\langle p|\hat{p}|\psi\rangle dp \\
&= \int \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} p\tilde{\psi}(p)dp \\
&= \int -i\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\tilde{\psi}(p)e^{ipx/\hbar}\right\}dp \\
&= -i\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)
\end{aligned} \tag{8.97}$$

最後の手順では, 積分と微分の順序を入れ替えられる事実を用いた. 最後に, 逆の表式も導出しておきたい. 同様に進んで次を得る.

$$\begin{aligned}\langle p|\hat{x}|\psi\rangle &= \int \langle p|x\rangle\langle x|\hat{x}|\psi\rangle dx \\ &= \int \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} x\psi(x)dx \\ &= \int i\frac{\partial}{\partial p}\left\{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\psi(x)e^{-ipx/\hbar}\right\}dx \\ &= i\frac{\partial}{\partial p}\tilde{\psi}(p) \end{aligned} \tag{8.98}$$

式 (8.98) は第 2 章で式 (2.24) と (2.35) を得るのに用いられた．

8.4.4　ディラック表示の一般的性質

ディラック表示は，最も抽象的であると同時に，最も強力な量子力学の記法である．我々は，この章を終えるにあたり，ディラック表示での記号を操作するのに関する，いくつかのルールを集めておく[1]．

(1) 一般に，状態ベクトルはディラック表示ではケットベクトルとして表現される．すなわち $u, v \to |u\rangle, |v\rangle$ である．

(2) ブラとケットに作用する演算子は，以下のように操作される．

$$A|u\rangle = |Au\rangle, \qquad \langle v|A = \langle A^\dagger v|$$

(3) ディラック表示のブラとケットを交換する一般則は，次のとおり．

(a) $c \to c^*$　(c は数値)
(b) $|\psi\rangle \to \langle\psi|$
(c) $\langle\psi| \to |\psi\rangle$
(d) $A \to A^\dagger$
(e) 演算子の順序を逆にする

練習 8.71　ケット $c^*\langle u|AB|v\rangle CD|w\rangle$ に対応するブラを見出せ．
解答　$\langle w|D^\dagger C^\dagger\langle v|B^\dagger A^\dagger|u\rangle c$

---

(4) $|u\rangle\langle v|$ は演算子である．これを確めるには

$$\{|u\rangle\langle v|\}|w\rangle = |u\rangle\langle v|w\rangle = \langle v|w\rangle|u\rangle$$

[1] 訳者注：この節のタイトルは，原著では “Uncapped Bras and Kets: General Properties of Dirac Notation” となっている．

に注意する．$|u\rangle\langle v|$ はベクトル $|w\rangle$ を $|u\rangle$ に比例するベクトルに移す．ベクトルをベクトルへ移すものはすべて演算子である（すでに我々は $\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \mathbf{1}$ が恒等演算子であることを見た）．

(5) $|u\rangle\langle v|$ の随伴演算子は，$|v\rangle\langle u|$ である．これを確めるには，次を考える．

$$\langle a|\{|u\rangle\langle v|\}b\rangle = \langle a|u\rangle\langle v|b\rangle = \{\langle b|v\rangle\langle u|a\rangle\}^*$$

ここで次を思いだすと

$$\langle a|A|b\rangle = \langle A^\dagger a|b\rangle = \langle b|A^\dagger a\rangle^* = \langle b|A^\dagger a\rangle^*$$

ゆえに $A^\dagger$ が $|v\rangle\langle u|$ と判別できる．

練習 8.72　$\{c\langle u|A|v\rangle|w\rangle\langle\psi|\}$ の随伴演算子を求めよ．

解答　$|\psi\rangle\langle w|\langle v|A^\dagger|u\rangle c^*$

---

(6) もし $\|u\| = \langle u|u\rangle = 1$ ならば，$|u\rangle\langle u|$ は基本的な射影演算子である．これを確めるには，$\{|u\rangle\langle u|\}|w\rangle = \langle u|w\rangle|u\rangle$，すなわち $|u\rangle\langle u|$ がベクトル $|w\rangle$ を $|u\rangle$ に比例したベクトルに写像することに注意する．比例係数は w の u への射影 $\langle u|w\rangle$ である．$|u\rangle\langle u|$ が射影であることを確めるのには，次に注意する．

$$\{|u\rangle\langle u|\}^2 = |u\rangle\langle u|\{|u\rangle\langle u|\} = |u\rangle\langle u|$$

練習 8.73　$\langle u_i|u_j\rangle = \delta_{ij}$ のときにのみ，$\sum_i |u_i\rangle\langle u_i|$ が射影演算子であることを示せ．和が，完全系をなすすべての i の領域にわたるときには，包括関係 $\sum_i |u_i\rangle\langle u_i| = \mathbf{1}$ を回復し，これは実質的に完全な射影である．

問題

練習 8.74　この練習では，一般的な 2×2 のエルミート行列 V を対角化するユニタリー行列 U の形を考える．どんなエルミート行列でも，$\mathbf{U}^\dagger\mathbf{V}\mathbf{U} = \mathbf{\Lambda}$ となることを示せ．ここで

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\phi/2} & -\sin\frac{\theta}{2}e^{-i\phi/2} \\ \sin\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2} & \cos\frac{\theta}{2}e^{i\phi/2} \end{pmatrix}, \qquad (8.99)$$
$$\mathbf{\Lambda} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

角 θ と ϕ は次で定義される．

$$\sin\theta = \frac{2|V_{21}|}{D^{1/2}}, \qquad \cos\theta = \frac{V_1 - V_2}{D^{1/2}}, \qquad V_{21} = |V_{21}|e^{i\phi} = V_{12}^* \qquad (8.100)$$

ここで $D = 4|V_{21}|^2 + (V_1 - V_2)^2$ である．対角行列 $\mathbf{\Lambda}$ の要素は，$\mathbf{V}$ の 2 つの固有値である．

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}(V_1 + V_2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(V_1 - V_2)^2 + 4|V_{12}|^2} \qquad (8.101)$$

[ヒント：上記 U の表現を使って，すべての行列操作を行え．最後に三角法の半角の公式 $\sin^2\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}(1-\cos\theta)$，$\cos^2\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}(1+\cos\theta)$ と $\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2}\sin\theta$ を用いよ]
角 θ と ϕ は，15.2 節で議論するが，Bloch 球と密接に関連した幾何学的表現を持っている（Cohen-Tannoudji (1977) の補章 BIV, CIV を参照）．

練習 8.75

(a) テイラー展開を使って，次を示せ．

$$e^{\mathbf{A}} = \mathbf{U}e^{\mathbf{\Lambda}}\mathbf{U}^{-1} \qquad (8.102)$$

ここで

$$\mathbf{A} = \mathbf{U\Lambda U}^{-1} \qquad (8.103)$$

であり，$\mathbf{\Lambda}$ は対角行列である．

(b) 一般に，$f(x)$ のテイラー展開が存在すると，次が成り立つことを示せ．

$$f(\mathbf{A}) = \mathbf{U}f(\mathbf{\Lambda})\mathbf{U}^{-1} \qquad (8.104)$$

(c) $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ のとき，$e^{\mathbf{A}}$ の 2×2 行列表現を与えよ．

練習 8.76

(a) 練習 8.75 の結果を使って，次を示せ．

$$\det(e^{\mathbf{A}}) = e^{\mathrm{Tr}\mathbf{A}} \qquad (8.105)$$

(b) 式 (8.105) を $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ について明示的に確認せよ.

練習 8.77

(a) テイラー展開と Cayley-Hamilton の定理(練習 8.44)を使って，次を示せ.

$$f(\mathbf{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \mathbf{A}^n = \sum_{n=0}^{N-1} a'_n \mathbf{A}^n \tag{8.106}$$

ここで $\mathbf{A}$ は $N \times N$ の行列である. [ヒント：Cayley–Hamilton の定理は，有限次元の行列のべき乗の線形従属性についての主張と解釈することができる.]

(b) $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ について $f(\mathbf{A}) = e^{\mathbf{A}}$ を考える. (a) での 2 つの展開について，係数 $\{a_n\}$ と $\{a'_n\}$ を見出せ.

練習 8.78　次の性質を満たす演算子は，“正規” と呼ばれる.

$$A^\dagger A = AA^\dagger \tag{8.107}$$

すべての正規な演算子は，次の形に分解できる(式 (8.79) 参照).

$$A = \sum_{i=1}^{N} \lambda_i P_i \tag{8.108}$$

ここで P_i は完全系 $(\sum_{i=1}^{N} P_i = \mathbf{1})$ で，正規直交 $(P_i P_j = P_i \delta_{ij})$ である.

(a) エルミート演算子とユニタリー演算子が，正規であることを示せ.

(b) 式 (8.108) の分解を用いて，Cayley-Hamilton の定理を証明せよ(練習 8.44 と 8.78 参照). (注：Cayley-Hamilton の定理は式 (8.108) の形に分解できない行列にも適用できるが，一般の行列に対する証明はもっと複雑である).

(c) 行列 $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ は正規でないが，Cayley-Hamilton の定理を満たすことを示せ.

練習 8.79　練習 8.38 では，一般化固有値問題が現れた. そしてそれは次の形に書くことができた(式 (8.67)).

$$\mathbf{HU} = \mathbf{SUE} \tag{8.109}$$

この方程式が適切な変換によって次の形に変形できることを示せ.

$$\mathbf{H'U'} = \mathbf{U'E} \tag{8.110}$$

解答　**T** が **S** を対角化するユニタリー変換としよう．

$$\mathbf{TST}^{\dagger} = \mathbf{s} \tag{8.111}$$

そうすると，式 (8.67) は次に書き直される．

$$\mathbf{THT}^{\dagger}\mathbf{TU} = \mathbf{TST}^{\dagger}\mathbf{TUE} = \mathbf{sTUE} \tag{8.112}$$

両辺に対角行列 $\mathbf{s}^{-1/2}$ を乗じると，次を得る．

$$\mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{THT}^{\dagger}\mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{s}^{1/2}\mathbf{TU} = \mathbf{s}^{1/2}\mathbf{TUE} \tag{8.113}$$

もしくは

$$\mathbf{H}'\mathbf{U}' = \mathbf{U}'\mathbf{E} \tag{8.114}$$

ここで次のように定義した．

$$\mathbf{H}' = \mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{THT}^{\dagger}\mathbf{s}^{-1/2}, \qquad \mathbf{U}' = \mathbf{s}^{-1/2}\mathbf{TU} \tag{8.115}$$

一般化固有値問題は，興味深い幾何学的解釈を持っている．2 つの一般化した楕円体を考え，1 つが **S**，もう 1 つが **H** に対応しているとする．一般に，2 つの楕円体に対し，つながった主軸を見出すことはできない．しかし，**S** に主軸変換を施して **S** の軸の長さをスケールし，**S** 楕円体を球へと変形することはできる．**S** を球にする 2 つの部分からなる同じ変換は，**H** 楕円体にも適用せねばならず，これは一般に楕円体のままに終わる．さて，主軸変換を変形された **H** 楕円体に適用する．同じ変換は変形された **S** 楕円体にも適用されなくてはならないが，後者は球であるため，すべての方向が主軸に対応している．

練習 8.80

(a) 練習 8.79 で

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{と} \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \tag{8.116}$$

とせよ．式 (8.67) の固有値と固有ベクトルを，式 (8.114) を解いて見出せ．式 (8.114) の解を，逆変換しなければ，元の式 (8.67) の固有ベクトルが得られないことに注意せよ．

(b) 式 (8.67) は次の方程式を経て直接解くことができる．

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \tag{8.117}$$

(a) と同じ **H** と **S** を使って，式 (8.117) から固有値と固有ベクトルを計算せよ．

練習 8.81　非直交基底では，包括関係が次の形になることを示せ．

$$\sum_{ij} |\phi_i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle\phi_j| = \mathbf{1} \tag{8.118}$$

ここで $\mathbf{S}$ は重なり行列で，その要素は $S_{ij} \equiv \langle\phi_i|\phi_j\rangle$ である．

解答　式 (8.118) の左辺の演算子を，任意の状態 $|\Psi\rangle = \sum_k \alpha_k|\phi_k\rangle$ に適用しよう．ここで $\{\phi_k\}$ は非直交基底である．そうすれば

$$\sum_{ij} |\phi_i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle\phi_j|\Psi\rangle = \sum_{ijk} \alpha_k |\phi_i\rangle (S^{-1})_{ij} \langle\phi_j|\phi_k\rangle \tag{8.119}$$

$$= \sum_{ijk} \alpha_k |\phi_i\rangle (S^{-1})_{ij} S_{jk} \tag{8.120}$$

$$= \sum_{ik} \alpha_k |\phi_i\rangle (S^{-1}S)_{ik} \tag{8.121}$$

$$= \sum_{ik} \alpha_k |\phi_i\rangle \delta_{ik} = \sum_k \alpha_k |\phi_k\rangle = |\Psi\rangle \tag{8.122}$$

式 (8.118) の左辺の演算子は，いかなる $|\Psi\rangle$ も元の状態 $|\Psi\rangle$ に戻すのだから，これは恒等演算子に等しくなければならない．

文献

一般

1. P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford, 1978).
2. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum Mechanics*, vol.I (Wiley, New York, 1977).
3. G. Strang, *Linear Algebra and Its Application*, 3rd ed. (Harcourt Brace Javonovich, San Diego, 1986).
4. E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970).

量子化学における線形代数

5. I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th ed. (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000).
6. D. A. McQuarrie, *Quantum Chemistry* (University Science Books, Sausalito, 1983).
7. M. D. Fayer, *Elements of Quantum Mechanics* (Oxford, New York, 2001).
8. N. Moiseyev, *Quantum Mechanics: A Chemistry Perspective* (Michlol, Haifa, 1996; in Hebrew).
9. A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, revised 1st ed. (McGraw-Hill,

New York, 1982).